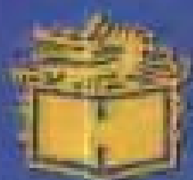


面向21世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

物理化学

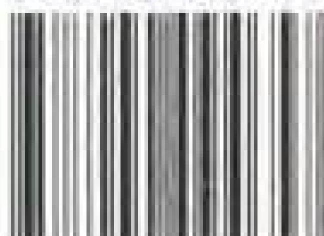
韩德刚　高执棣　高盘良



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

Physical Chemistry





面 向 2 1 世 纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

物理化学

韩德刚　高执棣　高盘良





高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书是教育部“高等教育面向21世纪教学内容和课程体系改革计划”的研究成果，是面向21世纪课程教材。

本书共5篇26章，涉及化学热力学、统计热力学基础、化学动力学、电化学、表面化学及胶体化学等内容。

本书系编者积多年教学成果及经验之总结，体现了“常教常新，常教常精”的编写思想。本书在体裁布局及内容组织方面都比较紧凑、精炼，突出重点，加深理论，结合微观，融汇近代新知识，具有比较鲜明的创新特色。作者对许多概念、原理的阐析十分精辟，言简面义确。本书在例题和习题的选编上力求避免简单化，注重启发性。本书于每章末列出了引用的主要参考资料及易于查找的课外阅读资料，有利于扩大学生的知识面、反映学科的新进展。本书供综合大学化学专业物理化学课程使用，也可供其他高等院校化学、化工专业使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/韩德刚，高执棣，高盘良 .—北京：高等教育出版社，2001

面向21世纪课程教材

ISBN 7-04-009465-7

Ⅰ.物… Ⅱ.①韩…②高…③高… Ⅲ.物理化学-高等学校-教材 Ⅳ.064

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第07929号

物理化学

韩德刚　高执棣　高盘良

出版发行	高等教育出版社		
社　　址	北京市东城区沙滩后街55号	**邮政编码**	100009
电　　话	010-64054588	**传　　真**	010-64014048
网　　址	http://www.hep.edu.cn http://www.hep.com.cn		
经　　销	新华书店北京发行所		
印　　刷	北京外文印刷厂		
开　　本	787×960　1/16	**版　　次**	2001年7月第1版
印　　张	48.5	**印　　次**	2001年7月第1次印刷
字　　数	910 000	**定　　价**	39.90元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换。

前　言

国外及国内的一些物理化学教材包括物理化学和结构化学两部分，鉴于国内相当多的高校目前将“物理化学”和“结构化学”分为两门课程开设，因此本教材是不含“结构化学”的物理化学教材，但内容上力图使之互相呼应。

编写本教材的总体指导思想是力图做到“常教常新、常教常精”，在不影响基本原理叙述情况下，介绍新的学术成就、方法和应用，引用新的材料和实例，并探索如何将前沿领域引入物理化学教材之中。我们认为，在基础课内容的层次上，重要的未必基本，但基本的一定重要，争取挑选出最基本的内容、方法和应用，使教材日趋精炼。通过“举一”，使学生学到“反三”的思路和方法。

虽然本书不含“结构化学”，但还是尽可能从分子水平出发诠释物理化学中宏观物理量及概念，或对宏观物理化学规律辅以微观模型的解释，以期使微观内容与宏观内容在教材中相互结合。

本书力图全面实行国际单位制(SI)及国家标准，以反应进度概念为基础建立相变及化学反应的教学体系，使原理、公式的表达及计算统一自洽。

本书在例题和习题的选编上力求避免简单化，注重启发性。对于基本规律的进一步扩充及科学技术中应用多个章节内容的综合性例题及习题给予较大重视，以提高学生分析问题、解决问题的能力，启发学生的创新思维。

本书于每章末列出了引用的主要参考资料，同时，还列出了易于查找的课外阅读资料，以期活跃思维、开阔思路，扩大学生的知识面和反映本学科的新进展。

几十年的物理化学教学经历为本书的编写提供了一定的基础。但是，编写物理化学教材离不开为物理化学学科发展作出贡献的科学家，离不开已经编就的国内外物理化学教材提供的经验和材料，离不开物理化学同行们的交流与支持，离不开与我们共同承担物理化学教学任务的北京大学教师和学生们的宝贵意见，值此谨向他们表示深深的谢意。

厦门大学苏文煅教授、南开大学朱志昂教授审阅了本书的初稿，提出了许多宝贵的修改意见，在此谨向二位表示衷心的感谢。

本书的编写和出版始终得到高等教育出版社的大力支持，夏鲁惠副编审付出了辛勤的劳动，《大学化学》编辑部孙绍芹副编审绘制了本书的插图，谨向他们致以诚挚的感谢。

编者深感学识有限,诚恳希望读者评论和指正,以待再版时修改。

编 者

2000年仲秋于北京大学

导　论

物理化学的基本内容　20 世纪 50 年代，我国物理化学界的先驱黄子卿教授提出："一种学科，从物理现象和化学现象的联系找出物质变化的基本原理叫做物理化学。"80 年代初，唐有祺教授根据当代学科的发展指出："物理化学是化学学科中的一个重要学科，它借助数学、物理学等基础科学的理论及其提供的实验手段，研究化学科学中的原理和方法，研究化学体系行为最一般的宏观、微观规律和理论的学科，是化学的理论基础"。

物理化学学科经过一个半世纪的发展形成了基础理论体系，包括研究物质的相变、化学变化方向及平衡规律的化学热力学和统计热力学，研究化学反应速率与机理的化学动力学，以及研究分子结构和化学键的量子化学、结构化学。这是物理化学理论体系的四大支柱，而热化学、电化学、光化学、催化和胶体化学可视为分门物理化学，各有特殊的研究对象，分别探讨各自体系的特殊规律，而又无一不是以物理化学的四大理论支柱为基础的。

物理化学发展简史　物理化学发展大致可分为三个阶段：

(1) 从 1887 年德文《物理化学杂志》创刊到 20 世纪 20 年代，以化学热力学理论的成熟和宏观化学反应速率理论的建立为特征，这一时期主要借助于物理学中的力学、热学及气体分子运动论来解决化学平衡和化学反应速率问题。

(2) 20 世纪 20 年代至 60 年代，随着物理学中原子结构理论的创立、X 射线的发现以及量子力学的创立，尤其是 1927 年 Heitler 和 London 用量子力学处理氢分子问题，开创了物理化学进入物质微观结构及化学反应的基元反应速率理论的探索阶段，如提出化学键理论、化合物的微观结构、电解质与非电解质溶液的微观结构模型、燃烧爆炸的链反应机理及一些催化反应机理、电极过程的氢超电势理论等。

(3) 从 20 世纪 60 年代至今，随着计算机、波谱仪器、扫描隧道显微镜、原子力显微镜、电子技术、激光技术等不断更新和发展，极大地促进了物理化学向纵深发展，研究工作由分子的稳态、基态向瞬态、激发态发展，由单一分子结构向分子间的相互作用细节发展，由体相向界面相发展，由化学体系扩展到生物化学体系及远离平衡态的耗散结构等，研究工作进入到分子水平，使物理化学学科迈上了一个新台阶。如由于对固体构效关系认识的深入，已能对固体表面"整容"，催化由技艺性走向科学化；又如由于超短脉冲激光使时间分辨率的提高，使短寿命

的瞬态分子可以检测，分子反应动态学取得了长足的进步。

物理化学的作用 物理化学的形成得力于数学、物理学的基本理论和技术，或者说物理化学是数学、物理学与化学的交叉所产生的学科，那么物理化学的发展必然推动物理学和数学的发展，丰富了他们的内涵，使物理学中的相关理论内容更丰富、应用更广泛。

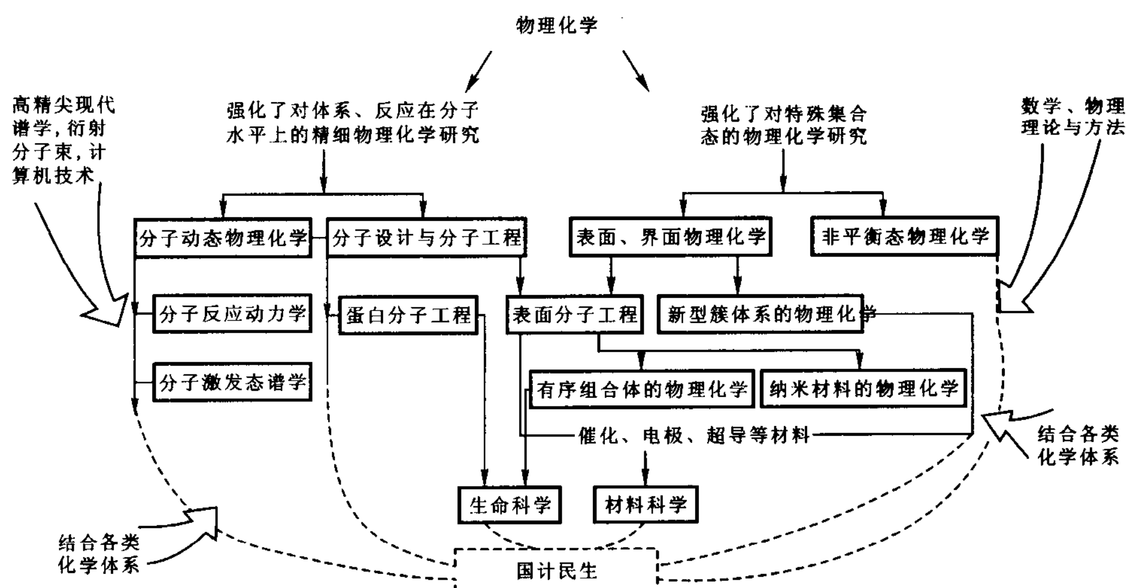
物理化学是化学学科的理论基础，是研究化学体系行为最一般的宏观和微观规律及理论，因此物理化学为无机化学、分析化学、有机化学……提供了最一般的原理，并由此形成了它们各自的理论和研究方法。同时，由于物理化学与化学学科其它分支学科的结合，极大地扩充了化学研究的领域，以致近几十年中出现了许多新的研究方向，如现代分析化学、激光化学、表面科学等。又如，生物学中的分子生物学需要物理化学提供其基本化学过程的细节及生物大分子结构等，在药物合成及药理研究中，非对称(手性)催化剂的应用可有效地控制药物手性，使疗效更显著。可以说，化学各分支学科间、化学与相邻学科间的交叉与渗透，主要是通过物理化学学科进行的。

物理化学与国民经济关系十分密切，在世界经济由工业经济向知识经济转变阶段，物理化学为国民经济提供的新技术将发挥越来越直接的作用，对人类生活与健康以及生态平衡将产生积极的作用和影响；在寻找新工艺、新材料及提高效率、减少消耗、防治污染方面，很多核心的基础研究是物理化学的中心课题，光化学及光电化学为新的“干净”能源提供方向和技术，在石油资源短缺时能预示新的化工资源；至于光电材料、金属非晶体材料等均依赖于物理化学的基础研究，新材料的功能设计也要应用在原子-分子水平上物质的组成、化学键和构型的研究；大气层臭氧空洞的形成和控制基本上是光化学过程，而化学动力学的进展揭示了燃烧过程的基元化学反应，为提高燃烧效率、减少污染提出指导性的建议……

下页的图表明了物理化学主要发展趋向、前沿及与国计民生的关系。

物理化学课程在培养化学人才上的作用 由国内70多位专家经调查研究撰写的自然科学学科发展战略调研报告中提出：凡是具有较好物理化学素养的大学本科毕业生，适应能力强，“后劲足”。由于有较好的理论基础，他们容易触类旁通，自学深造，能较快适应工作的变动，开辟新的研究阵地，从而有可能站在国际科技发展的前沿。物理化学是化学课程的基础，无疑对其它化学专业课的学习具有促进作用。在塑造一个出类拔萃的化学工作者，使其在未来的科研、教学工作中能开展创新性的工作，站到国际科技前沿方面，物理化学确实是一门基础性很强的课程，基础不坚实是难于建造高楼大厦的。

学习物理化学的方法 任何基础学科的理论体系总是由基础理论和基本方法所组成，属于基本内容的应具有基础性(构筑新领域的基石)、持久性(是基本



规律，长时间的发挥作用）、广延性（以此为出发点，通过渗透、融合伸向本学科和相关学科）。因此，在基础课层次上，重要的未必基本，而基本的一定重要。学习物理化学，从一开始就要正确地理解基本概念、理论模型、公式的物理意义及应用条件，切忌死记硬背。

物理化学理论的形成、发展相应地形成了有价值的基本方法，如平衡态热力学中的变量变换法、特性函数法、循环法、标准状态法、极值法、微元法、偏离理想法，在化学动力学中的稳态近似法、线性化方法等。可以说，方法论贯穿于整个物理化学学科，它是认识自然和改造自然的有力武器，掌握并深刻领会这种科学方法，对于学习物理化学甚至其它有关学科都是十分有益的，必须给予高度重视。

物理化学是研究化学体系行为最一般的宏观、微观规律的学科，特别是给出定量化规律。一般方法是根据实验事实建立物理模型，应用数学原理进行严密的或近似的推演得到公式。而有的学生在学习物理化学时往往绕过应掌握的数学工具，这样就不可能正确地理解物理化学的基本原理，其后果是在他们脑中只留下一个“千疮百孔的物理化学”，必然会在以后的科研或实际工作中带来严重后果。如有的论文出现严重错误，往往与对物理化学原理理解不对或计算方法错误有关，但作者不以为然，反认为取得了“突破性”进展，这是在物理化学学习时应引以为戒的。

为了掌握物理化学的基本原理和基本方法，逐步提高分析和解决实际问题的能力，演算习题是重要的环节，怎样演算习题？诺贝尔奖获得者西侬在回答学生提问时指出：“优秀的学生……做完一道题后返回去追问：为什么我做了这么长时间？我最后发现的通向正确道路的线索是什么？以后再遇到同类的问题怎

样才能尽快地解出？这就学会了解题的方法。因此，很多东西是通过解题之后才学到的。”可以说，不会解题就等于没有掌握物理化学。

对物理化学的学习不可能毕其功于一役，化学工作者在工作中一定会接触到许多物理化学问题，因此要不断地学习，要自觉地运用物理化学的理论和方法去分析和解决问题，通过“学中用”和“用中学”，提高能熟练应用物理化学的原理和方法创造性地进行科研和解决实际问题的能力。

参考资料及课外阅读资料

1. 黄子卿. 物理化学. 北京：高等教育出版社，1955
2. 唐有祺. 中国大百科全书 化学卷Ⅱ. 北京：中国大百科全书出版社，1989：1022
3. 国家自然科学基金委员会. 自然科学学科发展战略调研报告 物理化学（分册）. 北京：科学出版社，1994
4. 韩德刚，高执棣，高盘良. 常教常精、常教常新. 大学化学，1994，9(6)：12
5. 赵匡华编著. 化学通史. 北京：高等教育出版社，1990
6. 高盘良. 物理化学类课程的作用与地位. 中国大学教学，1999，6：24

第一篇

化学热力学

1 热力学基础:概念及基本定律

§1.1 热力学体系与环境

热力学所研究的、处在一定已知宏观约束下由大量粒子组成的客体,称之为热力学体系,也称为系统。

宏观约束是指体系满足的宏观条件或对体系施加的限制,可用宏观参量描述。当粒子被限定在特定的几何界面的空间内,可用体积 V、表面积 A、线长度 l 来描述。对全同粒子,边界为不允许粒子透过的壁,可用粒子数 N 描述。若体系处在温度为 T 的热源中,且边界是透热的,其宏观约束可用温度 T 来描述。

热力学体系可由一个或多个均匀的物质部分组成,即单相或复相体系。所谓均匀,就平衡态而言是指被限制在特定空间内的物质的分散度达到分子数量级,且任选一相等的局域部分,所有宏观性质彼此相等。每一个均匀的部分称为相,但在重力场中,相内的宏观性质随高度连续变化,当物体本身线度不大时,重力场导致的不均匀性是微不足道的,故在研究热力学性质时,除专门研究重力场热力学外,一般对重力场的影响忽略不计。

体系之外的客体称为体系的环境。体系与环境间有相互作用,如热源是与体系交换热量的环境,并保持体系与热源温度一致,它应是物质的量及热容为无限大的客体,在有限热量流出或流入时温度保持不变。热源是从地球、大气、海洋等实际物体为背景科学抽象出来的理想化物体,科学抽象形成的概念是实际物体的近似代表,科学抽象对任何科学都离不开,热力学也不例外。根据体系与环境之间能否交换能量与物质,热力学体系可分为:

(1) 隔离体系:体系与环境之间无物质交换和能量交换,但在地球上还找不到一种材料能隔离重力场,因此只能在近似意义上应用隔离体系概念。

(2) 封闭体系:通过体系与环境的边界(真实的或虚拟的)可交换能量,但不能交换物质。

(3) 敞开体系:通过体系与环境的边界能交换物质。

体系与环境的划分并不是绝对的,划分得当可使问题处理简化,确定体系是热力学解决问题程序的第一步。

§1.2 平衡态与宏观参量

热力学体系的宏观状态可分为平衡态与非平衡态。平衡态是指体系内各部分(本身)的宏观性质不随时间改变,而且不存在外界或内部的某些作用使体系内以及体系与环境间有任何宏观流(物质流与能量流)、化学反应等发生;不能完全满足上述条件者为非平衡态。对于管道中稳定流动的流体、两端分别与高温及低温热源接触并包以绝热层的金属棒,尽管体系的各部分宏观性质不随时间而变,但存在物质流或能量流,故属定态而不是平衡态。

自然界处于非平衡态,像时空有序结构、化学振荡、混沌等,因此,探讨自然界的规律应研究非平衡规律。平衡态是非平衡态的一种极限态,是理想化了的状态,这是本篇着重讨论的内容,因为平衡态能近似概括相当多的现象,具有代表性。同时,平衡态热力学的规律是非平衡态热力学的极限情况,并有助于对非平衡态的研究。事实上,目前的非平衡态热力学就是在平衡态热力学基础上推广而发展的。

在平衡态热力学中有一个重要的"平衡态公理",即"一个隔离体系,在足够长的时间内,必将处于唯一的平衡态,而且永不能自动地离开它。"这是在实践基础上提出的一个假设,是热力学体系具有状态函数的理论基础。

表征体系及体系对环境关系的所有宏观属性称为体系的宏观参量,可分为外参量与内参量,外参量取决于体系之外的物体位置的宏观属性,如体积、电场强度、磁场强度;内参量是取决于组成体系的粒子的运动与分布的宏观参量,如温度、压力、内能等。应该指出,热力学中讨论外参量的意义在于作功总是与外参量的改变相联系,每一种外参量对应着一种形式的功。尽管热力学体系宏观参量实质上是相应微观量的统计平均值,有不同程度的涨落,但平衡态热力学中假设处在一定平衡态下的体系宏观参量具有确定的数值,可以用确定的连续函数表示。

依据宏观参量与物质量的关系可分为广度量和强度量,对于只有体积为外参量的均相平衡态体系,若状态变量为 T、p、n_1、n_2,…,n_r,则广度量 L 是关于 n_1、n_2、…、n_r 的一次齐函数,即

$$L(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2,\cdots,\lambda n_r)=\lambda L(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_r) \quad (1.2.1)$$

而强度量 l 是关于 n_1、n_2、…、n_r 的零次齐函数，即

$$l(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2,\cdots,\lambda n_r)=l(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_r) \quad (1.2.2)$$

广度量具有加和性，如体积(V)、面积(A)、内能(U)、熵(S)、焓(H)等；强度量 l 有压力(p)、温度(T)、电动势(E)、摩尔内能(U_m)、物质 B 的化学势(μ_B)等，不具有加和性。任何两个广度量相除得一强度量，或广度量乘以强度量仍是广度量。

练习 请应用齐次函数的性质证明广度量具有加和性，而强度量不具有加和性。

§1.3 状态函数

宏观状态的平衡态可以用一组独立的宏观参量来描述。如处于平衡态的纯气体，物质的量为 n，处于 T、p、V 状态，共有 4 个宏观参量；如为 n 一定的理想气体，因有理想气体状态方程 $pV=nRT$，故只需二个独立变量就能确定其状态，说明体系的各宏观参量并不是彼此无关的。大量事实证明，一个平衡态体系的独立宏观参量数目是唯一的，并概括为状态公理："一个平衡态的均相体系，其独立宏观参量的数目 F 等于体系所含的可变物种数 R 与可逆功的形式数 W(体系外参量数)之和加 1(热交换方式)。"用数学式表示为

$$F=R+W+1 \quad (1.3.1)$$

关于复相平衡时的独立宏观参量数将由 Gibbs 相律(§2.11)决定。

应指出，一个物种如水，不仅应指出其状态变量，还应指出其相态，因为 $H_2O(g,T,p,n)$、$H_2O(l,T,p,n)$、$H_2O(s,T,p,n)$ 分别表示不同的平衡态。

通常将联系均相系平衡态各宏观量的关系式称为该体系的物态方程，而将用来描述热力学体系状态的独立宏观参量称为状态变量或热力学变量，由这些变量所决定的体系的其它宏观量称为体系的状态函数。如理想气体物态方程为 $pV=nRT$，若状态变量为 n、T、p，则状态函数 $V=nRT/p$。显然，状态变量与状态函数是相对的，可以互相替换。

根据平衡态公理，一个平衡态只有唯一一组确定的热力学变量与状态函数描述，不可能存在状态函数的多值性。因此，当从平衡始态 i 变到平衡终态 f 时，状态函数的改变量一定，且与路径无关。设其中有一路径每一无限小步骤都处于平衡态，则可用连续函数积分。简而言之，状态函数 Z 的改变量 $\Delta_i^f Z=Z_f$

$-Z_i=\int_i^f \mathrm{d}Z$,如为循环过程,则 $\oint \mathrm{d}Z=0$。

当 Z 为只有二个独立变量(x,y)的状态函数,则

$$Z=Z(x,y)$$
$$\mathrm{d}Z=M(x,y)\mathrm{d}x+N(x,y)\mathrm{d}y \tag{1.3.2}$$

根据全微分条件,存在如下的 Euler 关系(倒易关系)

$$(\partial M/\partial y)_x=(\partial N/\partial x)_y \tag{1.3.3}$$

及循环关系

$$(\partial Z/\partial x)_y\cdot(\partial x/\partial y)_z\cdot(\partial y/\partial Z)_x=-1 \tag{1.3.4}$$

以上这些规律会经常应用到,应熟练掌握。

练习　纯理想气体的物态方程 $pV=nRT$,n 一定时,请验证式(1.3.4)。

§1.4　气体物态方程

均相平衡态宏观参量间存在的函数关系称为物态方程,准确可靠的物态方程是由实验确定,因此,只有可测量的宏观量才能得出具体形式,如 p、V、T、n 间的关系方程。由于液体、固体比较复杂,即使在近似情况下也很难找出它们共同形式的方程,以下介绍有关常用的气体物态方程。

一、理想气体物态方程

$$pV_{\mathrm{m}}=RT \qquad \text{(理想气体,低压或高温实际气体)} \tag{1.4.1}$$

式中 V_{m} 为摩尔体积(强度量)。理想气体是分子间无相互作用(除碰撞瞬间外)而分子本身的线度(大小)相对于分子间距离而言可忽略(即分子看做质点)的气体。理想气体是实际气体的一种极限,特别是低压或高温下的实际气体,而许多实际气体状态方程是在它基础上建立起来的。

二、范德华(van der Waals)方程

$$\left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT \tag{1.4.2}$$

$$p=\frac{RT}{V_{\mathrm{m}}-b}-\frac{a}{V_{\mathrm{m}}^2} \tag{1.4.3}$$

范德华方程是对理想气体物态方程的修正,式中 b 为 1 mol 气体分子本身体积及由于排斥力引起的使分子自由运动空间减少的体积。同时,分子间存在

吸引力，因而有一指向气体内部的压力，称内聚压力(a/V_m^2)，与垂直于器壁的动压力[$RT/(V_m-b)$]方向相反。式(1.4.3)中 a、b 是不依赖于 p、V、T 的经验常数，可从手册上查找。范德华方程是一个应用十分广泛的物态方程。

三、其它实际气体物态方程

维利(Virial)形式的物态方程是用级数展开的实际气体方程，有二种形式

$$\frac{pV_m}{RT}=1+\frac{B}{V_m}+\frac{C}{V_m^2}+\frac{D}{V_m^3}+\cdots \tag{1.4.4}$$

$$\frac{pV_m}{RT}=1+B'p+C'p^2+D'p^3 \tag{1.4.5}$$

式中 B、C、D、B'、C'、D' 称为维利系数，只是温度的函数，式(1.4.5)较式(1.4.4)收敛慢，主要用于低密度的情况，实用上只取前 2～3 项。

此外，尚有贝塞罗(Berthelot)方程

$$\left(p+\frac{a}{TV_m^2}\right)(V_m-b)=RT \tag{1.4.6}$$

它是对范德华方程的修正，认为内聚压力与温度有关。

四、压缩因子形式的物态方程

任何纯物质都存在着一个临界状态，即气液平衡共存的最高温度及最高压力，临界状态时的温度、压力和摩尔体积分别称为临界温度(T_c)、临界压力(p_c)和临界体积($V_{m,c}$)。在临界状态时，

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c}=0\ ,\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c}=0 \tag{1.4.7}$$

将式(1.4.7)应用于范德华方程，可得

$$p_c=\frac{a}{27b^2}\ ,T_c=\frac{8a}{27Rb},V_{m,c}=3b$$

假设在临界状态时范德华方程仍适用，并定义对比压力 $p_r=p/p_c$，对比温度 $T_r=T/T_c$，对比体积 $V_r=V_m/V_{m,c}$，可将范德华方程改写为

$$\left(p_r+\frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r-1)=8T_r \tag{1.4.8}$$

上式称为对比态形式的范德华方程，说明处在相同对比温度和对比压力下的不同物

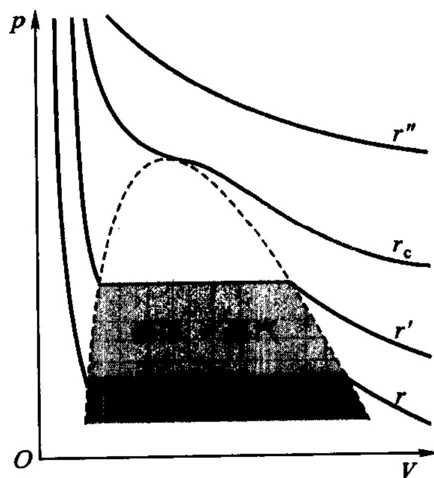


图 1.4.1 实际蒸汽的 $p-V$ 等温线

质气体具有相同的对比体积,这表明用对比参量可获得具有普遍性的物态方程,而不含有各种物质的特殊常数。

令 1 mol 实际气体物态方程表示如下

$$pV_m = ZRT \tag{1.4.9}$$

显然,$Z=1$ 即理想气体,$Z\neq1$ 即非理想气体,式(1.4.9)改写为

$$Z=\frac{pV_m}{RT}=\frac{p_c p_r V_{m,c} V_r}{RT_c T_r}=Z_c\frac{p_r V_r}{T_r} \tag{1.4.10}$$

作为一级近似,$Z_c = p_c V_{m,c}/RT_c$ 可当作常数,绝大多数气体在 0.2~0.3 区间内。根据状态公理,对于物质的量一定的 pVT 体系,只有两个独立变量,故写作

$$Z=f(T_r,p_r) \tag{1.4.11}$$

上式说明不同的物质在相同的对比状态下有相同的压缩因子 Z,因此当在相同的 T_r 下作 $Z-p_r$ 图,应都在同一条曲线上。实验证明,上述推论基本上正确,并将 $Z-p_r$ 图称为压缩因子图,但对 H_2、He、Ne 则按下式求对比压力和对比温度。

$$T_r=\frac{T}{T_c+8\text{K}},\quad p_r=\frac{p}{p_c+8p^{\ominus}}$$

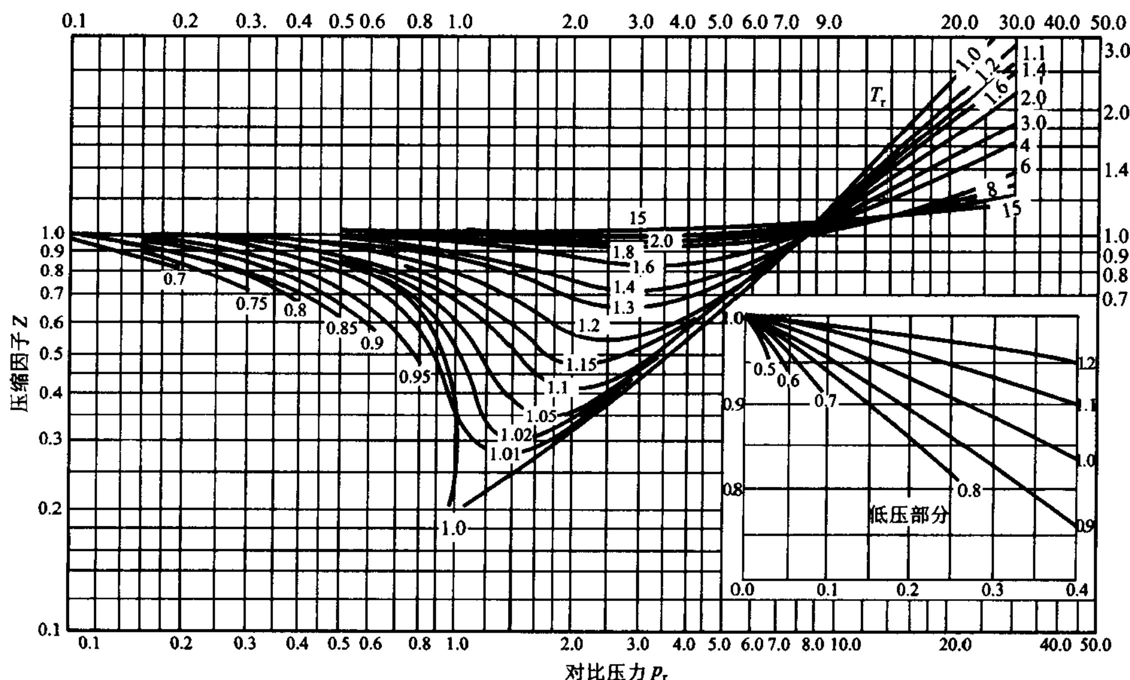


图 1.4.2　压缩因子图

五、膨胀系数和压缩系数

与物态方程一样，热力学中还定义三个量，即体膨胀系数 α、等温压缩系数 κ 及压力系数 β，分别定义为

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,\quad \kappa \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,\quad \beta \equiv \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{1.4.12}$$

可以证明，三者存在下列关系

$$\alpha = \kappa\beta p \tag{1.4.13}$$

式中 α、β、κ 都是强度量，是实验上可测定的量，也是体系的状态函数，是热力学的基本数据，又称 pVT 体系的力学响应函数。

应指出，不仅气体，固体及液体也有 α、κ 值，但一般较小，它们随 T、p 变化不大，因此在不大的温度、压力区间内可当作常数处理。

表 1.4.1 常温常压下不同相态的 α、κ 数量级

相态	α	κ
气体	$1/T$	$1/p$
液体	$(10^{-4}\sim10^{-3})\mathrm{K}^{-1}$	$10^{-10}\mathrm{Pa}^{-1}$
固体	$(10^{-5}\sim10^{-4})\mathrm{K}^{-1}$	$10^{-11}\mathrm{Pa}^{-1}$

显然，α、κ、β 与物态方程有密切关系，由物态方程可求 α、β、κ，反之也可由 α、β、κ 获得物态方程。

§1.5 热力学过程

平衡态公理表明，处在平衡态的体系，在与环境没有新的相互作用时，它自己不能改变自身的宏观态。因此，改变体系宏观平衡态需要体系与环境发生相互作用，从平衡态的变化中研究体系的性质及规律性。

体系与环境之间的宏观相互作用有三种形式：

(1) 力学或机械相互作用。它是在广义力的作用下，外参量改变时体系与环境通过作功的方式交换能量。

(2) 热相互作用。它是体系与环境之间由于温差而引起能量的交换，这种相互作用下所交换的能量称为热量。

(3) 化学相互作用。它是体系与环境中的同种物质存在化学势差的条件下进行物质交换。在此作用下，体系与环境物质的量及能量分别都将发生改变。

上述三种相互作用统称为热力学相互作用。由以上讨论可知，封闭体系只能与环境进行热及力学相互作用，敞开体系则可进行热、力学及化学三种相互作用，而隔离体系则与环境不能发生任何一种作用。

若体系的宏观状态随时间而变，说明体系进行着宏观过程或称热力学过程。体系（或环境）变化前的状态称为始态，变化后的状态称为终态。所谓状态变化是指相态及热力学变量有所改变。有各式各样的热力学过程，今择其重要者加以讨论。

1．膨胀过程

设理想气体物质的量为 n，始态为 298 K、$2p^\ominus$（$p^\ominus=100$ kPa），体积为 V，使它与 298 K 的热源接触。我们可以分别用下面三种方式改变体系的状态，而使它达到相同的终态 298 K、$p^\ominus$，体积成为 $2V$（见图 1.5.1）。

(a) 气体向体积为 V 的真空中膨胀；

(b) 气体始终对抗恒定的外压 $p^\ominus$ 膨胀；

(c) 气体对抗的外压无限小地从 $2p^\ominus$ 降至 $p^\ominus$ 的膨胀。

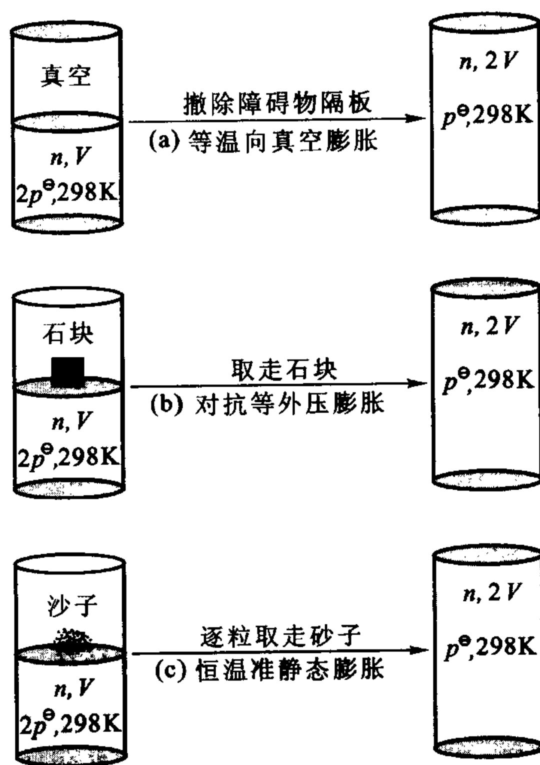


图 1.5.1　三种膨胀过程示意图

这三种方式膨胀后，体系的相态和温度未变，但压力和体积变了，故说体系进行了热力学过程。它们分别称为自由膨胀、等温对抗等外压及恒温准静态过程。(a)过程是通过撤除障碍物进行的，而(b)、(c)是通过交换能量进行的。

等温过程就是体系与环境通过透热壁接触，而体系的始态、终态以及过程进行中环境的温度彼此相等的过程（如(a)，(b)）。至于体系的温度，在过程进行中可能没有统一的数值。如果等温过程中体系的温度也维持不变，就称之为恒温过程（如(c)）。等温过程常见的实例就是将具有透热壁的体系放在与它始态温度相同的一个热源中进行的过程。

所谓准静态过程，就是在过程进行中的任何时刻体系都处于平衡态的过程。实际上这种过程不可能实现，因为过程的进行必然要破坏平衡，从而引起状态的改变，体系就不能维持平衡态。我们只能将它想象成为无限缓慢的实际过程的

极限情况。所以,准静态过程是经科学抽象后的一种理想化过程,可以当作缓慢进行的实际过程的近似代表。如果准静态过程中无摩擦发生(例如,本例中的活塞与桶壁都非常光滑),这时就称为无摩擦的准静态过程。在热力学理论中,准静态过程占有重要的地位,本例中的(c)过程就是重要的一种准静态过程。

在本例中,三种方式的膨胀过程虽然都使体系由相同的始态变到相同的终态,但环境的变化却不相同,它们是属于不同性质的过程,其中准静态过程(c)所需时间较长,但它是最“经济”的过程,这将在热力学第二定律中详细讨论。

压缩过程是膨胀过程的反过程,它也是重要的热力学过程。

2. 变温过程

今有 1 mol 氮气,始态为 298 K、$p^{\ominus}$,将它置于压力恒定为 $p^{\ominus}$ 的环境中,现在可用下述两种方式加热体系,使它达到相同的终态 323 K、$p^{\ominus}$。

(a) 直接将 298 K、$p^{\ominus}$ 的氮气放在一个 323 K 的热源上加热;

(b) 在一连串由 298 K 至 323 K 而且相邻两个温差都是无限小的热源上,使体系从 298 K 热源缓慢地移动到 323 K 热源,逐渐升温加热(见图 1.5.2)。

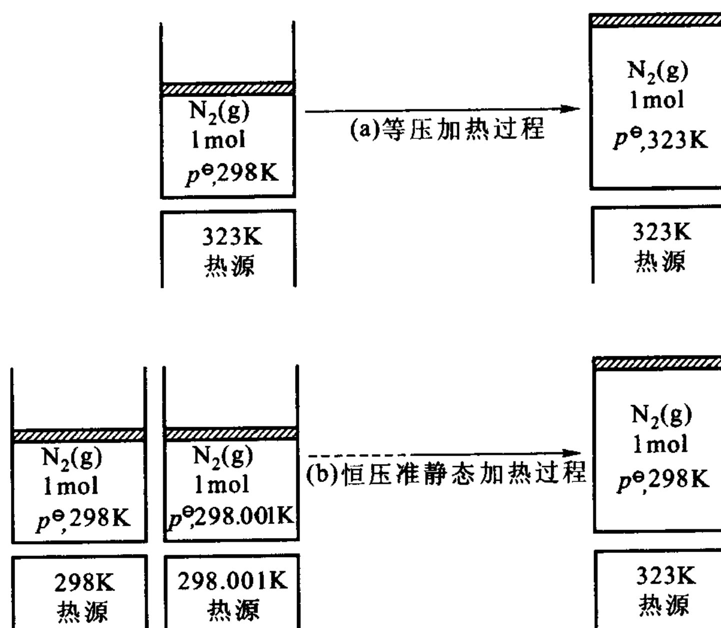


图 1.5.2 两种加热过程示意图

这两种方式加热后,体系的相态与压力未变,但温度和体积变了。前者是等压变温过程,它是非准静态过程;后者是恒压准静态变温过程。

等压过程是指体系的始态、终态以及过程进行中体系在任何时刻对抗环境的压力都相同的过程。至于体系的压力,在过程进行中可能没有统一的数值。如果等压过程中体系的压力也维持不变,就称为恒压过程。

3. 混合过程

体系为容器中用隔板隔开的 1 mol N_2 气和 1 mol O_2 气,今假设它们皆为理想气体,分别都处在 298 K、p 的状态。我们采用两种方式将它混合成相同的终态 298 K、p 的混合气体。

(a) 将隔板抽去,两种气体自动混合;(b) 用两个半透膜,一个是只允许 N_2 透过的半透膜 A,放在容器中部偏左,另一个是只允许 O_2 透过的半透膜 B,放在容器中部偏右。缓慢地将 A、B 向容器左右两边移动,当移动到靠近器壁后,两气体就完全混合。如果将两个半透膜 A、B 按反方向向中部移动,就可使混合气体重新分离(见图 1.5.3)。

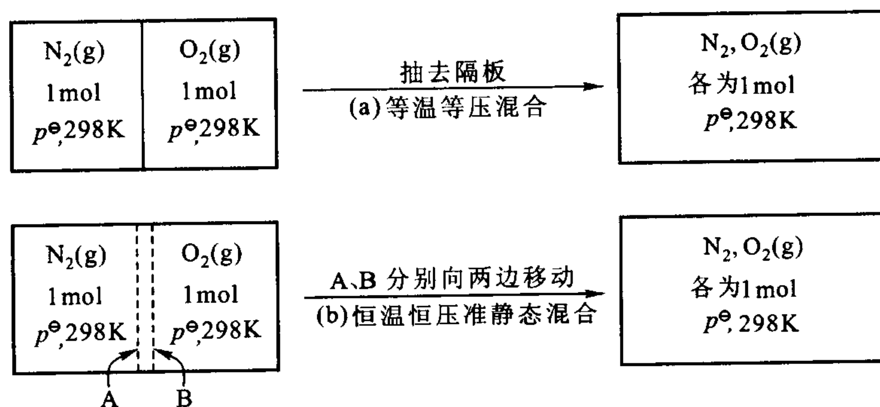
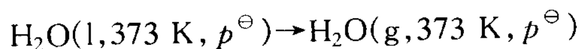


图 1.5.3　两种混合过程示意图

半透膜是只允许特定物质通过的一种物体,自然界实际存在着这种膜,如羊皮、细胞膜、Pt(H_2 可透过)、分子筛、高分子膜等。在热力学理论中经常引用半透膜讨论问题,这里是经抽象后的理想半透膜,它只能是实际膜的近似代表。

4. 相变过程

今欲使 1 mol 373 K、$p^\ominus$ 的水完全变为 373 K、$p^\ominus$ 的水蒸气,用方程式表示为



$$H_2O(l,373\ K,p^\ominus)\rightarrow H_2O(g,373\ K,p^\ominus)$$

当然可采用多种方式进行,我们只讨论下面两种:

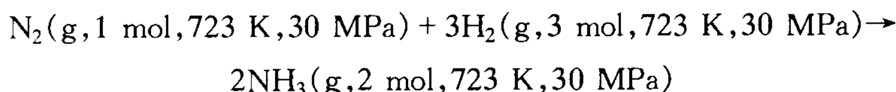
(a) 使始态的水与 373 K 的热源接触向真空蒸发;

(b) 使始态的水与 373 K 的热源接触,对抗 $p^\ominus$ 的恒外压缓慢蒸发。

经过这两种过程后,体系的温度、压力未变,但相态发生了改变(由液相变为气相)。前者是等温向真空蒸发(或汽化)的过程。后者是恒温恒压的准静态蒸发过程(请思考两者是否为等压过程?)。这些过程的逆过程为凝聚(或液化)过程。因为蒸发或凝聚都是体系的相态发生改变,故统称为相变过程。

5．化学反应过程

以 N_2、H_2、NH_3 体系为例。使下列反应



$$N_2(g,1\ mol,723\ K,30\ MPa)+3H_2(g,3\ mol,723\ K,30\ MPa)\rightarrow 2NH_3(g,2\ mol,723\ K,30\ MPa)$$

完全进行，可用多种方式实现，今讨论两种。

(a) 用非准静态方式进行

第一步：将始态的 N_2 与 H_2 等温等压混合；

第二步：在反应器（如合成塔）中等温等压进行反应，生成分压为 p_{NH_3} 的 NH_3；

第三步：将生成的 NH_3 从反应器中分离出来，剩余的 N_2 和 H_2 再继续反应，这样反复进行就能完全生成 NH_3；

第四步：将压力为 p_{NH_3} 的 NH_3 等温压缩到 30 MPa。

总的热力学过程由四个热力学分过程组成，总过程是非准静态过程。

(b) 用准静态方式进行

我们采用 van't Hoff 平衡箱就能使反应准静态进行，平衡箱的装置如图 1.5.4 所示。

平衡箱上装三个活塞筒，分别用 A、B、C 表示，筒与箱之间装上分别能通过 N_2、H_2、NH_3 的半透膜，平衡箱要足够大，而且箱内气体达到化学反应平衡，平衡分压各为 p_{N_2}、p_{H_2}、p_{NH_3}。平衡箱与 723 K 的热源接触。起初，在 A、B 筒中分别盛 1 mol N_2、3 mol H_2，它们的状态皆为 g、723 K、30 MPa，而 C 空着，其活塞紧靠半透膜。

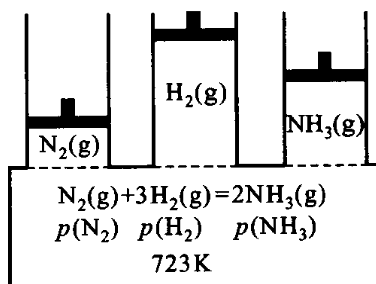


图 1.5.4 van't Hoff 平衡箱

第一步：将 N_2 与 H_2 分别用恒温准静态过程使压力变为与箱中的平衡分压 p_{N_2}、p_{H_2} 相等；

第二步：将 N_2 与 H_2 按 1∶3 的物质的量比同时无限缓慢地压入平衡箱，由于箱内进入无限小量的 N_2 与 H_2，它们的分压也就有无限小的增大，反应就向生成 NH_3 的方向移动，从而生成无限小量的 NH_3，将它通过半透膜引入 C 筒，这样箱内又恢复到平衡态，依此无限缓慢地不断进行下去，N_2 与 H_2 就完全转变成状态为 723 K、p_{NH_3} 的 NH_3；

第三步：用恒温准静态过程将 NH_3 的压力由 p_{NH_3} 改变为 30 MPa。

另外，有的化学反应可在电池中以准静态过程进行，此不详述。

我们通过实例介绍了五种主要的热力学过程。经验表明,体系从一个平衡态变到另一个平衡态,可通过不同的热力学过程来实现,其中可以是准静态过程,也可以是非准静态过程。也就是说,体系的始、终态确定后,由始态到终态的热力学过程并不是唯一的。

热力学过程各式各样,根据过程进行中体系是处于平衡态还是非平衡态,可将过程分为准静态过程与非准静态过程两大类,这是因为两者是属于不同性质的过程。在热力学第二定律中将会知道,无摩擦的准静态过程是可逆过程,而自动进行的非平衡过程是不可逆过程,可逆过程是热力学理论中重要的一类过程,平衡态热力学的理论完全是建立在“平衡态”以及与平衡态密切相关的“可逆过程”基础之上的。

§1.6　热力学第零定律与温度

作为比较不同物体冷热程度的温度在日常生活中是司空见惯的,但温度是最基本的热力学参量,在热力学第一、第二、第三定律确定之后,又特别确立热力学第零定律放在前面,可见其意义之重大。

了解热力学体系热相互作用首先要介绍两种壁:导热壁与绝热壁。两个物体通过一个壁接触,在无机械及电磁等作用时,若两个物体的状态能自动发生改变,直到平衡态为止,这种性质的壁称为导热壁;反之,若两物体的状态不发生任何变化,就称之为绝热壁。所谓热平衡是指两个或多个物体通过导热壁相接触后所呈现的一种平衡态。

均相体系通过导热壁接触达热平衡的大量实验可概括出一个原理,即热力学第零定律,其内容为

“分别与第三个物体达热平衡的两个物体,它们彼此也一定互呈热平衡”。

定律来源于实践,又高于实践,具有普遍性的品格,在更宽广的范围经受实践的检验。热力学第零定律揭示出均相体系存在着一个新的平衡性质——温度,并表述为温度定理:“任一热力学均相体系,在平衡态各自都存在一个状态函数,称之为温度(T);它具有这样的特性,对于一切互呈热平衡的均相体系其温度彼此相等。”

温度的定量表示必须选择温标。原则上,任一物质的任一物理性质只要随温度的改变而显著地单调变化,都可以用来标定温度。历史上的摄氏温标就是以水为基准物,理想气体温标是以气体为测量温度基准物质,在体积一定时,以气体的压强作为测温性质,规定纯水的三相点为 273.16 K,温度计中的压强为 p_{tr},于是 $273.16\ \mathrm{K} = \alpha p_{tr}$,则温度为 $T(p)/\mathrm{K} = 273.16p/p_{tr}$或更准确地写作

$$T/\mathrm{K}=273.16\lim_{p\to 0}(p/p_{\mathrm{tr}})$$

这就是理想气体温标时之温度。

热力学温标是不依赖于任何物质的具体测温性质的温标。用热力学温标所确定的温度称为热力学温度，其基本单位为 K，定义为水的三相点热力学温度的 1/273.16，即水的三相点温度 273.16 K 规定为热力学温标的基本固定温度，摄氏温度则可定义为

$$t/℃ = T/\mathrm{K}-273.15$$

1990 年，国际温标（International Temperature Scale，ITS－90）公布的各种温度区间的固定点可标定各种温度计的刻度，如氧的三相点为 54.358 4 K、水的三相点为 273.16 K、锌的凝固点为 692.677 K、铜的凝固点为 1 357.77 K 等。

由于重新定义标准压力，在 $p^{\ominus}=100$ kPa 下，水的沸点是 99.974 ℃

§1.7 热力学第一定律

热力学第一定律就是普遍的能量守恒与转化原理在热力学体系上的具体形式。一个封闭体系，当它与环境发生相互作用时才能改变它的平衡状态，从宏观上看可归结为本质上不同的两种类型：一种是力场的作用，即力学相互作用，表现为作功；一种是温度场的作用，即热相互作用，表现为传热，能量通过作功和传热两种方式得到传递或转化。

热力学中所谈的功都是指体系与环境通过它们的边界相互作用的功。体系内部的一部分物体对另一部分物体作的“功”（有人称之为内功）在热力学定律中不予考虑。功是与过程相联系的物理量，没有过程就没有功。因此，功不是体系的性质，不是体系能量的形式。

热力学中所谈的热是由于体系与环境的温差而引起的、传递着的能量。体系内部各个部分相互传递的“热”对体系内能不产生影响。与功一样，热是过程中传递着的能量，不是体系贮存的能量，没有过程就没有功和热。

功所刻划的是机械有序的能量转移，热所刻划的是一种在微观粒子水平上使体系无序程度改变的能量转移。当以体系为主体，规定体系吸收的热量（Q）为正，环境对体系所作的功（W）为正，对于一个微小过程则可记作 δQ 及 δW，此处符号 δ 只指微变。

任何一个不作整体运动的封闭体系，从平衡态 A 到平衡态 B 可有无穷多个过程来实现。过程不同，体系吸收的热量 Q 及外界对它作的功也将不同。但实验上发现，只要体系的始态 A 和终态 B 确定，对于各种从 A 到 B 不同的过程，虽

然 Q、W 各不同,可是 $Q+W$ 的值却总是常数。这一事实充分表明,$Q+W$ 只由体系的始终态决定,而与过程毫无关系,只能认为体系存在着一个内部性质,它是状态函数,称之为内能(又称热力学能)。

封闭体系的热力学第一定律可表述为:任何一个不作整体运动的封闭体系,在平衡态都存在一个单值的状态函数,称为内能(U),它是广度量。当体系从平衡态 A 经任一过程变到平衡态 B,体系内能的增量 $\Delta U = U(\mathrm{B}) - U(\mathrm{A})$就等于在该过程中体系从环境吸收的热量 Q 与环境对体系所做的功的和,其数学表达式为

$$\Delta U = Q + W \qquad \text{(封闭体系、任何过程)} \qquad (1.7.1)$$

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W \qquad \text{(封闭体系、微变过程)} \qquad (1.7.2)$$

热力学第一定律的公式明确区分为功和热两项,只是说明能量交换的两种性质上不同的方式,但体系的内能不能区分为作功的内能与传热的内能。

历史上有人企图制造可以不消耗任何能量而无中生有地不断作功的第一类永动机,但都失败了。因此,热力学第一定律又表述为"第一类永动机是不可能造成的"。

定律是从实践中总结出的客观规律,它不是定理,也不能直接证明,只能靠由它推出的结论是否与实践相符来检验。

体系的能量可分为内能与外能,其中,属于外能的是体系作为整体运动的动能(T)及在外力场中的位能(V)。热力学中计算的是能量的改变量,由于 $T+V$ 是常数,故不必考虑外能。体系的内能包括组成体系所有粒子的各种运动及相互作用能,如平动能、转动能、振动能、分子间相互作用能,电子与核、电子与电子、核与核间的相互作用能及由 $E = mc^2$ 所决定的那部分能量等。总之,内能是体系内部贮存的能量,属状态函数、广度量,其绝对值尚无法确定。在一定条件下,内能可以与其它能量转化,在转化中总能量守恒,但内能未必守恒。

1.7.1 体积功的计算

功是体系与环境交换能量的一种形式,当环境对体系作功 W,也就是体系对环境作功 $W' = -W$。

力学中功的定义为:力 $\boldsymbol{F}$ 作用于体系上,使力的作用点产生位移 $\mathrm{d}\boldsymbol{r}$,则称力学量 $\boldsymbol{F}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 为该力对体系作的微功,据此,设想有一横截面为 A 的带活塞无摩擦圆筒,流体的压力为 p,作用在活塞上的力 $F = pA$,在力 $\boldsymbol{F}$ 作用下活塞缓慢地移动了 $\mathrm{d}l$ 距离,根据功的定义,流体对环境作的微功为

$$\delta W' = \boldsymbol{F}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{r} = pA\mathrm{d}l = p\mathrm{d}V \qquad (1.7.3)$$

式(1.7.3)是体积功计算的依据。

例 1 将 $n=2$ mol 的 H_2 气(设为理想气体),分别经下列三个过程由状态 298 K、$2p^{\ominus}$ 变到状态 298 K、$p^{\ominus}$,请求这三个过程中气体对外界作的功。

(a) 向具有与气体相同体积的真空中自由膨胀;

(b) 气体始终对抗恒定外压($p_{外}=p^{\ominus}$)等温膨胀;

(c) 气体无摩擦准静态恒温膨胀。

解 (a)气体向真空膨胀,$p_{外}=0$,故 $W=0$,气体对外界不作功。

(b) 这是一个非准静态过程,过程中气体对外界作用力时刻在变化,比较复杂,难以知道其具体数值,所以直接用气体对外界的作用力求算功是无法可行的。但是,由于外力恒定且已知,故可以反过来求算外力对体系作的功,它与气体对外界作的功在数值上相等。

$$W=p_{外}\Delta V_{环}=-p_{外}\Delta V_{体}=-p_2(V_2-V_1)$$

而气体对外界作的功即为

$$W'=-W=p_2(V_2-V_1)=p_2\left(\frac{nRT}{p_2}-\frac{nRT}{p_1}\right)=\frac{n}{2}RT=2\ 478\ \text{J}$$

(c) 无摩擦准静态恒温过程中气体对外界作的功为

$$W'=\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=\int_{V_1}^{V_2}\frac{nRT}{V}\mathrm{d}V=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$=nRT\ln\frac{p_1}{p_2}=3\ 435\ \text{J}$$

本例表明,气体由始态经三种不同的过程变到同一终态,过程不同,其功的数值也不同,而以无摩擦准静态过程中气体对外界作的功最大,说明功是过程量。

例 2 相变过程中体积功的求算。将 $n=1$ mol 的水从 373 K、$p^{\ominus}$ 的液态变为同温同压下的水蒸气。请分别求算下列两种过程中水对外界作的功。

(a) 水等温下向真空蒸发;

(b) 水经无摩擦准静态过程恒温恒压蒸发为水蒸气。

解 (a)水向真空蒸发不作功。

(b) 水在无摩擦准静态恒温恒压的蒸发过程中,体系对外界的作用力在任何时刻都是维持在比环境对体系的作用力大无限小量 $\mathrm{d}p$。设水在活塞筒中蒸发,相变过程中水作的微功为

$$\delta W'=pA\mathrm{d}l$$

其中 A 为筒的横截面积。因此,1 mol 水完全变为水蒸气时作的功为

$$W' = \int_{l_1}^{l_2} pA\mathrm{d}l = pA(l_2 - l_1) = p(V^{\mathrm{g}} - V^{\mathrm{l}})$$

373 K、$p^\ominus$下,水的 $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{l}} = 1.880 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$。

设水蒸气为理想气体,则

$$W' = p(V^{\mathrm{g}} - V^{\mathrm{l}}) = p\left(\frac{nRT}{p} - nV_{\mathrm{m}}^{\mathrm{l}}\right)$$
$$= nRT - npV_{\mathrm{m}}^{\mathrm{l}} = 3\ 099\ \mathrm{J}$$

通常条件下,$V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} \gg V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{l}}$,取 $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} - V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{l}} \approx V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}$ 不会引起大的误差。

由例 2 中可见,能直接计算的体积功主要有三种过程:向真空蒸发或膨胀过程,对抗等外压过程,准静态过程。功的形式除体积功外尚有电功、表面功等,它们的共同点:功必须是广义力(强度量)与广义位移(广度量)的乘积,如准静态过程时电池作的电功 $\delta W' = E\mathrm{d}Q$,表面功 $\delta W' = \gamma \mathrm{d}A$,$E$ 是电动势,γ 是表面张力,属广义力,是强度量,而 Q 是电量,A 是表面积,属广义位移,是广度量。

1.7.2　焓、热容

在只作体积功的情况下,封闭体系经一等压过程,因 $W = -W' = -p(V_2 - V_1)$,故热力学第一定律可表示为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1) \tag{1.7.4}$$

等压过程 $p = p_1 = p_2$,代入式(1.7.4),可得

$$(U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = Q_p \tag{1.7.5}$$

式(1.7.5)表明,存在一个新的状态函数($U + pV$),为此定义:任何平衡态的均匀体相,状态函数 $U + pV$ 称为体相的焓(H)。由此式(1.7.5)可写为

$$\Delta H = Q_p \quad \text{(封闭体系,等压过程,只有体积功)} \tag{1.7.6}$$

对任何微变过程,

$$\mathrm{d}H = \delta Q_p \tag{1.7.7}$$

用文字表述为"一个只作体积功的封闭体系,等压过程的焓变等于该过程体系吸收的热量。"

焓具有如下特性:它是体系的宏观性质,无相应的微观量,即单个粒子或少数粒子没有焓的概念;焓是状态函数,是广度量,不是守恒量,绝对值无法确定,但可确定焓的改变量 ΔH,对于只能作体积功的封闭体系,在等压过程中 $\Delta H = Q_p$。

练习 一个 pVT 均相体系，其状态由 T、p、n_1、n_2、…、n_r 描述，请证明焓是广度量。

为了计算 ΔU 及 ΔH，常常通过热容来计算。热容属热响应函数，只有状态变量及过程性质确定后，热容才能有确定的数值，常用的有定压热容(C_p)与定容热容(C_V)，可定义如下：

$$C_p = \lim_{T \to T_0} \frac{Q_p}{T - T_0} = \frac{\delta Q_p}{\mathrm{d}T} \tag{1.7.8}$$

$$C_V = \lim_{T \to T_0} \frac{Q_V}{T - T_0} = \frac{\delta Q_V}{\mathrm{d}T} \tag{1.7.9}$$

根据 $\mathrm{d}H = \delta Q_p$，$\mathrm{d}U = \delta Q_V$，可得

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{1.7.10}$$

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{1.7.11}$$

由此可见，C_p 与 C_V 均是状态函数、广度量，若为摩尔定压热容 $C_{p,\mathrm{m}} = C_p/n$，则就成为强度量了。

热容是实验上可测量的热力学基本数据之一，一般来说与 T 有关，手册上常列出如下关系式：

$$C_{p,\mathrm{m}} = a + bT + cT^2 + \cdots \tag{1.7.12}$$

$$C_{p,\mathrm{m}} = a' + b'/T + c'/T^2 + \cdots \tag{1.7.13}$$

式中 a、b、c、a'、b'、c'…是经验常数，不同物质有不同的数值，通过热容即可计算 ΔH、ΔU。

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T = \Delta H \quad \text{（封闭体系，均相、组成一定，无其它功，等压过程）} \tag{1.7.14}$$

$$\Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T \quad \text{（封闭体系，均相、组成一定，无其它功，等容过程）} \tag{1.7.15}$$

对于理想混合气体或理想溶液，C_p 等于各纯物质热容之加和，但对非理想混合气体或非理想溶液，原则上不能用纯物质的热容加和。

1.7.3 U、H 与 T、p、V 的关系

体系的内能与焓的绝对值不能确定，而且其改变量也不能由实验直接测定，

必须将 ΔU、ΔH 转化为实验上直接测定的量来表示和计算,即要进行变量变换。

根据状态公理,组成一定的均相体系的平衡态只有两个独立变量,本章讨论的五个热力学量 p、V、T、U、H 中只有两个独立,各量之间必存在着确定的函数关系,以下框 1.7.1 及框 1.7.2 是 U、H 与 T、p、V 之关系,等式右边是可直接测量或可由物态方程求得的微商关系。

(1) $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$

(2) $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$

(3) $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

(4) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$

(5) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = (C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$

(6) $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -(C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

框 1.7.1

(1) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$

(2) $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p = C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$

(3) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

(4) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_V = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + V$

(5) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - (C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$

(6) $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + (C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$

框 1.7.2

由上可求得 $C_p - C_V$ 的两个关系式:

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1.7.16}$$

$$C_p - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{1.7.17}$$

以上公式的证明方法主要应用定义式及全微分、偏微商性质,如循环关系 $(\partial X/\partial Y)_Z(\partial Y/\partial Z)_X(\partial Z/\partial X)_Y = -1$,$(\partial F/\partial X)_Z = (\partial F/\partial Y)_Z(\partial Y/\partial X)_Z$ 等。

例 1　请证明框 1.7.1 中之(3)、(4)式。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \xlongequal{U=H-pV} \left[\frac{\partial(H-pV)}{\partial T}\right]_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p \xlongequal{\text{链关系}} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$,将上式代入即得。

例 2　请证明框 1.7.1 中之(5)式。

根据 $U=U(p,V)$,$p=p(T,V)$写出全微分,并整理

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U &= \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right]\mathrm{d}V \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p \\ &= C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p \end{aligned} \tag{2}$$

将循环关系$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1$代入(2)式,并整理即得框 1.7.1 中之(5)式。

变量变换的证明方法有多种形式,有了框 1.7.1 及框 1.7.2,就可求算各种过程的 ΔU 及 ΔH。如

$$\Delta U = \int_{p_i}^{p_f} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V \tag{3}$$

$$= \int_{p_i}^{p_f} C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \int_{V_i}^{V_f} \left[C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p\right]\mathrm{d}V \tag{4}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{p_i}^{p_f} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V \\ &= \int_{p_i}^{p_f} \left[C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + V\right]\mathrm{d}p + \int_{V_i}^{V_f} C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V \end{aligned} \tag{5}$$

由于 U、H 是状态函数,只要始终态确定,就可通过准静态过程来计算,即使实际过程并不是准静态过程。

练习 请证明框 1.7.2 中之公式及式(1.7.16)、式(1.7.17)。

1.7.4 理想气体的热力学性质

理想气体是重要的热力学体系之一,它近似地代表低压气体的行为,而且热力学处理实际气体的一个重要途径就是从理想气体的结果作为基础加以校正。理想模型是一种科学的抽象、概括,是真实体系规律的简化,这是科学研究十分重要的方法。理想气体的热力学性质主要有如下几个方面。

(1) Joule 定律:"物质的量固定的气体,它的内能只是温度的函数,而与压力和体积无关。"数学表示式为

$$U=U(T)\text{或}(\partial U/\partial V)_T=0,(\partial U/\partial p)_T=0 \tag{1.7.18}$$

1845 年,Joule 做了向真空膨胀的实验(如图 1.7.1),证明气体向真空膨胀

后既没有吸热也没有放热，当然气体也未作功，根据热力学第一定律，$\Delta U=0$，而且随球内气体压力的降低而更精确。

于是可把遵守物态方程 $pV=nRT$ 及 Joule 定律 $U=U(T)$ 的气体称作理想气体。但是热力学第二定律确定后，由物态方程 $pV=nRT$ 即可推得 Joule 定律，反之则不然，故只需用物态方程即可定义理想气体。

(2) 理想气体的焓也只是温度的函数(证法略)，因此，一定量的理想气体任何过程的内能及焓变为

$$dU=C_V dT, dH=C_p dT \quad (\text{任何微小过程}) \tag{1.7.19}$$

$$\Delta U=\int_{T_i}^{T_f} C_V dT, \Delta H=\int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad (\text{任何过程}) \tag{1.7.20}$$

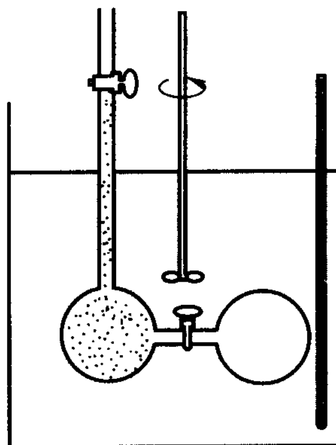


图 1.7.1　Joule 实验

式(1.7.14)及式(1.7.15)对理想气体而言就不再受过程性质的限制。

(3) 理想气体定压热容 C_p 及定容热容 C_V 只是温度的函数，且 $C_p-C_V=nR$(纯物质理想气体)，$C_p-C_V=\sum n_i R$(混合物理想气体)。

证

$$C_p-C_V=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (\text{定义式})$$

$$=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \left[\text{理想气体}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]$$

$$=p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=nR/p\right]$$

$$=\begin{cases} nR & (\text{纯物质理想气体}) \\ \sum n_i R & (\text{混合物理想气体}) \end{cases}$$

(4) 理想气体的作功与吸热

恒温过程：$\delta W'=\delta Q=p dV$ (微小过程)

$$W'=Q=\int_{V_i}^{V_f} p dV=\int_{V_i}^{V_f}\frac{nRT}{V}dV$$

$$=nRT\ln\frac{V_f}{V_i}=nRT\ln\frac{p_i}{p_f} \tag{1.7.21}$$

绝热过程：$\delta W'=-dU=C_V dT$ (微小过程)

$$W'=\int_{T_i}^{T_f} C_V dT$$

$$= \frac{nR(T_i - T_f)}{\gamma - 1} \qquad \left(\gamma = \frac{C_p}{C_V}\right) \tag{1.7.22}$$

(5) 理想气体多方可逆过程方程为

$$pV^m = 常数, \quad m = \frac{C - C_p}{C - C_V} \qquad (C\ 为任一种可逆过程的热容) \tag{1.7.23}$$

可逆过程为每一微小变化均处于平衡态的过程,各平衡态间之 pVT 关系即为多方过程方程,多方意即恒压、恒容、恒温、绝热等多种可逆过程均适用。理想气体的多方可逆过程方程证明如下:

$$dU = C_V dT \qquad [U = U(T)] \tag{1}$$

$$dU = \delta Q - \delta W' = C dT - p dV \tag{2}$$

(2)式减(1)式

$$(C - C_V) dT = p dV = \frac{nRT}{V} dV = \frac{T}{V}(C_p - C_V) dV$$

$$\frac{C - C_V}{C_p - C_V} d\ln T = d\ln V \qquad (\because d\ln T = d\ln(pV))$$

$$\frac{C - C_V}{C_p - C_V} d\ln(pV) = d\ln V \tag{3}$$

积分(3)式

$$p^{\{(C - C_V)/(C_p - C_V)\}} V^{\{(C - C_V)/(C_p - C_V) - 1\}} = 常数 = K$$

改写为

$$pV^m = K', m = \frac{C - C_p}{C - C_V}。$$

对绝热可逆过程:$C = 0, m = C_p/C_V = \gamma$

对恒压过程:$C = C_p, m = 0, p = 常数 = \frac{nRT}{V}$

对恒容过程:$C = C_V, m = \infty$

对恒温过程:$pV = 常数, m = 1$

以上结论示于图 1.7.2。

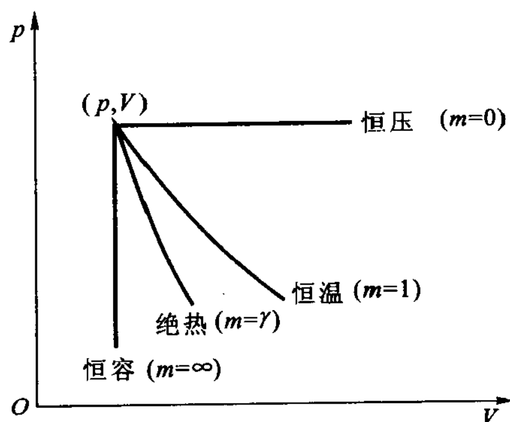


图 1.7.2 理想气体多方过程示意图

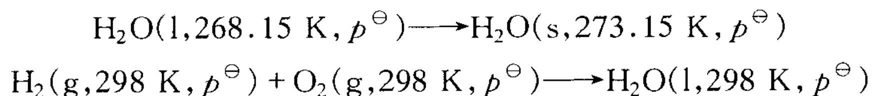
§1.8　热力学第二定律

自然界有许多问题是热力学第一定律所不能解决的,如功与热都是传递着的能量,但大不相同,拉一弹簧与烧一弹簧,虽都使体系内能增加,但完全不是同一回事,功与热不是等价的。又如,热力学第一定律只问供给热量之多寡,不管供给热量的热源温度高低,热源温度高低不同,虽然传递的热量相同,但作功能力不相等,或者说热量有“品位”高低之分。

热力学第一定律解决变化中的能量关系,并不告知变化的方向与限度,大量事实表明,自然界中任何一个局部的天然过程总是自动地趋向平衡态,而其逆过程不会自动发生,要使逆过程发生,必然要引起其它变化作为代价才能实现,或者说产生不可消除的后果。如果两个温度不同的物体进行热接触,在无其它影响条件下,能量总是从高温物体经传热流向低温物体,最后趋向温度相等,若要使体系复原,环境(含致冷机)必须作功。因此说,能量不能自动地从低温物体经传热流向另一高温物体,而同时不引起其它变化。

摩擦生热也有方向性。绝热和恒容的隔离体系重物下降,位能降低,带动涡轮转动,水也随之转动,由于摩擦温度升高,但水和涡轮温度降低而把重物重新举起的逆过程从未自动发生,可见功与热不是等价的,或者说不能使单一热源的能量通过传热完全变为有用的功而不产生其它变化。

其它如膨胀过程、混合过程、相变过程、化学反应过程等无不具有方向性,如



$$H_2O(l,268.15\ K,p^{\ominus})\longrightarrow H_2O(s,273.15\ K,p^{\ominus})$$

$$H_2(g,298\ K,p^{\ominus})+O_2(g,298\ K,p^{\ominus})\longrightarrow H_2O(l,298\ K,p^{\ominus})$$

设法使体系复原,其逆过程会在体系和环境留下后果。可用各种各样的曲折与复杂的方式转移为其它体系的后果而使原来的后果消失,故天然过程所发生的后果具有可通性或后果转移性。

根据自然界宏观过程具有方向性的大量事实,总结为热力学第二定律,并用以下四种方式表述。

后果不可消除原理:“挑选某一个自然界能自动进行的过程,指明它所产生的后果不论利用什么方法也不能自动消除,即不能使得参与过程的体系和环境恢复原状,同时不再引起其它变化(后果)。”

Clausius 说法:“不可能以热的形式将低温物体的能量传到高温物体,而不引起其它变化。”

Kelvin 说法:“不可能以热的形式将单一热源的能量转变为功而不发生其它

变化。”或“第二种永动机是不可造成的。”所谓第二种永动机是一种从单一热源吸热,完全转变为功而不产生其它变化的机器。

以上说法并不违反热力学第一定律,而是独立于第一定律的另一条自然法则。对通常体系而言,各说法之间是等价的,以一个说法为前提,另一个说法就必然是它的结论。为了从逻辑上证明热力学上的两种说法的等价性,往往采用反证法,即假设 Kelvin 说法不对,则可导出的结论必违反 Clausius 说法,现以图 1.8.1 及图 1.8.2 来证明。

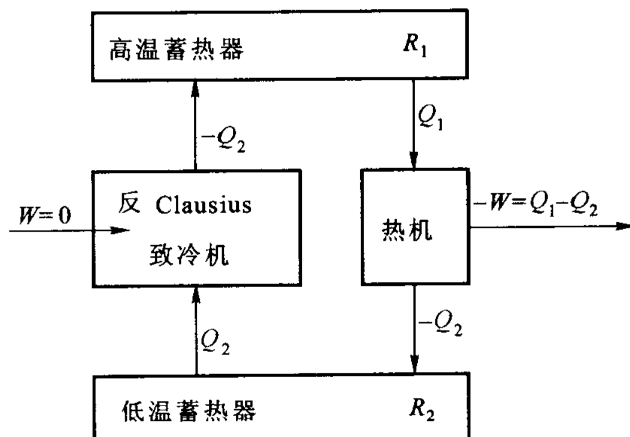


图 1.8.1

设Clausius说法不对,设计如图1.8.1的装置,热机从高温热源 R_1 取出 Q_1 之热,将 Q_1-Q_2 之热量对环境作功,将使 Q_2 的热传给低温热源 R_2,这是正常的工作机器。今有一反 Clausius 热机,外界不需作功,能把热量 Q_2 从低温热源 R_2 传到高温热源 R_1,经过这一循环,唯一的后果是从高温热源 R_1 中取出了(Q_1-Q_2)之热量对环境作功 $W'=Q_1-Q_2$,这就违反了 Kelvin 说法。

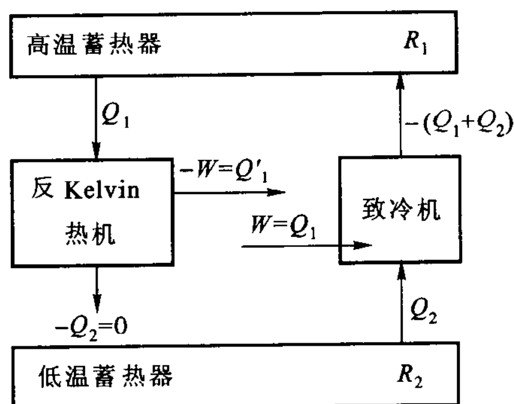


图 1.8.2

同样的证法是假设 Kelvin 说法不正确,则 Clausius 说法也不成立。如图 1.8.2,有一反 Kelvin 热机,从高温热源取热 Q_1 完全转化为功 W',驱动致冷机从低温热源 R_2 取出 Q_2 之热量,并将 Q_1+Q_2 之热量传给高温热源,循环后的唯一后果即从低温热源转移了 Q_1 之热量到高温热源,违反了 Clausius 说法。

1.8.1 可逆过程与不可逆过程

变化的方向性与过程的可逆性及不可逆性有关,一个体系经某过程后,体系与环境发生的变化如能完全复原而不引起其它变化,则称该过程为可逆过程。如§1.5中讨论的五种热力学过程,无摩擦时,则下列五种方式可无限趋近可逆过程,即温度一定时无限缓慢膨胀或压缩;用一连串温差为无限小的热源无限缓慢地加热或冷却体系;用半透膜使不同气体无限缓慢地混合或分离;准静态下进行的相变;用范特荷夫反应箱或可逆电池实行的化学反应。在自然界除了超导、超流是可逆过程外,其它几乎都是不可逆的。从科学眼光来看,可逆过程是理想化的概念,是实际过程所能达到的极限,平衡态热力学就是可逆过程的热力学。

一个体系经过某过程后,体系与环境发生的变化不论用何种方法都不能完全复原而不引起其它变化,则称该过程为不可逆过程。

关于后果能否消除的问题,试举一例来进行分析。

设有1 mol某物质(气相)用两种方式等压下从298 K加热到348 K,在该温度区间内没有发生相变。

(i) 用一连串温差为无限小的298 K~348 K的热源无摩擦准静态加热;

(ii) 用348 K的热源直接加热。

现将有关计算列于表1.8.1,对于用(i)方式加热,体系和环境都完全复原,而用(ii)方式加热,348K热源失热Q_p,一连串298K~348K热源得热量Q_p,

表1.8.1 不同热源加热体系的后果

过程方式	过程进行后产生的后果		使体系复原所设计的可逆过程是等压可逆冷却	体系复原后在环境留下的总后果(与原过程的后果相当)		结　论
	体系	环境		做功机器M	热　源	
用一连串热源无摩擦准静态加热	298K→348K $\Delta U = Q_p - p\Delta V$	一连串298 K~348 K的热源失热$Q_p = \int_{298K}^{348K} C_p dT$,M得功$W = p\Delta V$	用一连串348 K~298 K的热源无摩擦准静态冷却	0	0	后果能消除,故为可逆过程
用348 K热源直接加热	298K→348K $\Delta U = Q_p - p\Delta V$	348K热源失热$Q_p = \int_{298\ K}^{348\ K} C_p dT$,M得功$W = p\Delta V$	同上	0	348 K热源失热$Q_p = \int_{298\ K}^{348\ K} C_p dT$,一连串298 K←348 K热源得热$Q_p = \int_{298\ K}^{348\ K} C_p dT$	根据克劳修斯说法,后果不能消除,故为不可逆过程

尽管两者数值相等，但热源不同，348 K 热源可作为高温热源，为复原须将一连串热源所得热量全部传给高温热源而不留下新的不可消除的后果，但 Clausius 说法指出这是不可能的。

读者不妨就§1.5中的五种热力学过程进行如上的讨论，不难得到如下的启示或结论：

(1) 可逆过程产生的后果能消除；

(2) 不可逆过程产生的后果各不相同，但都能通过可逆过程等价地转移到各种热源的变化上，并与可逆过程中热源温度 T 时吸收热量 δQ_R 相关连。T 与 δQ_R 的某种组合可能代表后果的公共量度，并成为平衡态的一个新的状态函数，该函数也就是将要讨论的熵。

1.8.2　热力学第二定律的熵表述

从上节分析得知，以热源温度 T 与可逆过程体系所吸的热 δQ_R 的特定组合可以作为过程产生的后果的公共度量，怎样组合呢？与焓的引入一样，可从具体的过程入手。

有一理想气体的物质的量为 n，经由不同的过程（$A_0 \to B_0$、$A_0 \to A_1 \to B_1 \to B_0$ 及 $A_0 \to A_2 \to B_2 \to B_0$），从相同的始态 (n, p_0, T_0, V_1) 到达终态 (n, p_0', T_0, V_2)，见图1.8.3。

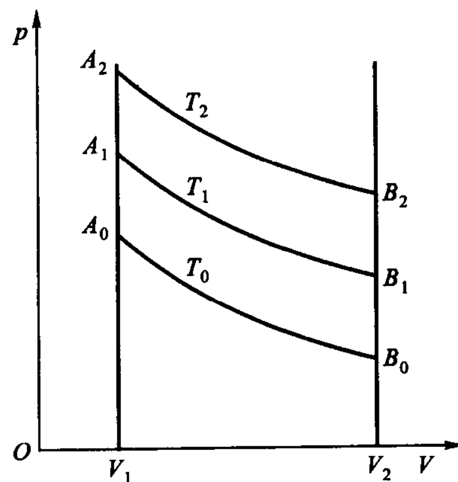


图1.8.3　不同热源下的膨胀过程

对于过程 $A_0 \to B_0$（恒温膨胀），

$$\Delta U_0 = 0, Q_{R,0} = W' = nRT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

对于过程 $A_0 \to A_1 \to B_1 \to B_0$，可得

$$Q_{A_0 \to A_1} = nC_{V,m}(T_1 - T_0) \quad (2)$$

$$Q_{A_1 \to B_1} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

$$Q_{B_1 \to B_0} = nC_{V,m}(T_0 - T_1) \quad (4)$$

净热效应为：

$$Q_{R,1} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

同样，对于过程 $A_0 \to A_2 \to B_2 \to B_0$，净热效应为

$$Q_{R,2} = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (5)$$

可见,对于不同的路径,在相同的始终态间,$Q_{R0} \neq Q_{R1} \neq Q_{R2} \neq \cdots \neq Q_{Ri}$,但 $Q_{R0}/T_0 = Q_{R1}/T_1 = Q_{R2}/T_2 = Q_{Ri}/T_i$,同时可以证明,相同的始终态间,$\delta Q_R$ 不具有全微分性质,而 $\delta Q_R/T$ 具有全微分性质。由此可以总结如下之规律。

任一封闭体系(如图 1.8.4),从平衡态 A 到平衡态 B 可有无数个可逆过程实现,不同的可逆过程体系吸收的热各不相同,但各可逆过程的热温商的代数和却彼此相等,用数学式表示为

$$\left[\sum_i \frac{\delta Q_{R,i}}{T_i}\right]_1 = \left[\sum_j \frac{\delta Q_{R,j}}{T_j}\right]_2 = \left[\sum \frac{\delta Q_{R,k}}{T_k}\right]_3 = \cdots\cdots$$

这充分表明,可逆过程热温商只与始终态有关,与具体的可逆过程无关,于是可提出一个新的状态函数——熵,其定义为

"任何封闭体系,在平衡态都存在一个单值的状态函数,称为熵(符号为 S),它是广度量。体系从平衡态 A 经任一过程变到平衡态 B,体系熵的增量 $\Delta S = S(\mathrm{B}) - S(\mathrm{A})$ 就等于从状态 A 到 B 可逆过程的热温商的代数和 $\sum \frac{(\delta Q_R)_i}{T_i}$,其中 $(\delta Q_R)_i$ 是体系从温度 T_i 热源经可逆过程时吸收的热量。"

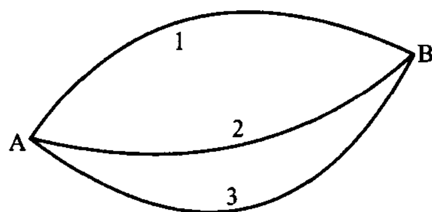


图 1.8.4　不同可逆过程的热温商

根据后果不可消除原理,在熵的定义基础上提出如下的熵增加原理:"封闭体系由平衡态 A 经绝热过程变到平衡态 B,体系的熵永不自动减少。熵在绝热可逆过程中不变,在绝热不可逆过程中增加。"由于隔离体系必绝热封闭,故熵增加原理又可表述为:"隔离体系的熵永不自动减少;熵在可逆过程中不变,在不可逆过程中增加。"用数学式表示为

$$(\Delta S)_{隔} \geqslant 0 \quad \begin{pmatrix} > \text{不可逆过程} \\ = \text{可逆过程} \end{pmatrix} \tag{1.8.1}$$

以上熵增加原理就是热力学第二定律的熵表述,可直接用于判断过程的性质。

熵是极为重要的热力学量,其主要特征为:熵是状态函数,是广度量,是宏观量,对个别粒子没有熵的概念,熵是构成体系的大量粒子集合呈现出的性质,由于隔离体系熵可增大,因此熵不是守恒量,且不能确定绝对值。

熵是极为重要的概念,目前已广泛地用于各个领域,扩展到信息学、生物学、气象学、天文学乃至经济人文学科,本书将在相关章节给予讨论。

1.8.3 熵变的计算及变化方向的判据

熵的定义是计算熵变的依据,利用可逆过程热温熵的代数和是求算熵变的基本方法。

1. 环境(热源和作功机器)的熵变

热源是个物质数量及热容为无限大的系统,吸收有限的热量 Q 对它来说是无限小的过程,因此实际过程吸收的热量 Q 属可逆过程热量,熵变的计算公式为

$$(\Delta S)_{热源} = \frac{Q}{T} \tag{1.8.2}$$

任何纯机械运动都是绝热可逆的,因此作功机器的熵变为零。

2. 等温过程的熵变

等温过程是体系始终态温度相等,只能与一个热源相作用,可设计恒温可逆过程来计算,其公式为

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_{\mathrm{R}}}{T} \tag{1.8.3}$$

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{\mathrm{R}}}{T} = \frac{Q_{\mathrm{R}}}{T} \tag{1.8.4}$$

如为理想气体,$\Delta U = Q + W = 0$,故 $Q_{\mathrm{R}} = W' = \int_{V_i}^{V_f} p\mathrm{d}V = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V}\mathrm{d}V$ 代入式(1.8.4),可得

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_f}{V_i} \quad \text{(理想气体,封闭体系,组成一定,等温过程)} \tag{1.8.5}$$

3. 非等温过程

变温非绝热过程应设计用一连串温差为无限小的热源与体系相互作用作为可逆过程,在组成一定的均相体系,可用下列公式计算。

等容过程: $$\mathrm{d}S_V = \frac{\delta Q_{\mathrm{R}}}{T} = \frac{C_V\mathrm{d}T}{T},\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T},\Delta S_V = \int_{T_i}^{T_f}\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T \tag{1.8.6}$$

等压过程: $$\mathrm{d}S_p = \frac{\delta Q_{\mathrm{p}}}{T} = \frac{C_p\mathrm{d}T}{T},\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T},\Delta S_p = \int_{T_i}^{T_f}\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T \tag{1.8.7}$$

变温过程中有一类绝热过程,如属可逆过程则 $\Delta S_{体} = Q_{\mathrm{R}}/T = 0$,如属不可逆绝热过程,则应求出始终态的状态参数($T,p,V,\cdots$),在相同的始终态间设计非绝热的可逆过程进行熵变的计算,因为相同的始终态间不可能同时存在绝热可逆过程和绝热不可逆过程,否则就违反热力学第二定律了。

例 1　$n=1$ mol 单原子理想气体始态为 273 K、$p^{\ominus}$，经绝热对抗 $0.5\ p^{\ominus}$ 外压膨胀至终态，计算 $\Delta S_{体}$ 和 $\Delta S_{环}$，并判断过程可逆与否？

解　根据 $Q=0$，应用 $\Delta U=W=-W'$，求终态温度 T_f。

$$nC_{V,\mathrm{m}}(T_f-T_i)=-p_{外}(T_f-T_i)$$

$$n\ \frac{3}{2}R(T_f-T_i)=-0.5p^{\ominus}\left(\frac{nRT_f}{0.5p^{\ominus}}-\frac{nRT_i}{p^{\ominus}}\right)$$

求出 $T_f=218.4$ K。设计变压恒温及恒压变温二个可逆过程如下：

$$p^{\ominus},T_i=273\ \mathrm{K}\longrightarrow 0.5\ p^{\ominus},T_f=218.5\ \mathrm{K}$$

$$\searrow\Delta S_1\qquad\Delta S_2\nearrow$$

$$0.5\ p^{\ominus},T=273\ \mathrm{K}$$

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=nR\ln\frac{p_i}{p_f}+nC_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{T_f}{T_i}=1.125\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

由于绝热过程，$\Delta S_{环}=0$，

$$\Delta S_{隔离}=\Delta S_{环}+\Delta S_{体}=1.125\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}>0$$

故该过程为不可逆绝热过程。

4. 纯物质相变过程的熵变

有二类相变属可逆相变，一类是正常相变点时之相变，即 $p=101.3$ kPa 时之相变温度，另一类是与温度 T 相应的平衡蒸气压(饱和蒸气压)时之相变，其它相变为不可逆相变，需设计含有上述可逆相变过程之一来计算相变熵 $\Delta_\alpha^\beta S$。由 α 相到 β 相的可逆相变的摩尔相变热即摩尔相变焓 $\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}=H_\mathrm{m}^\beta(T,p)-H_\mathrm{m}^\alpha(T,p)$，有摩尔汽化焓($\Delta_\mathrm{l}^\mathrm{g}H_\mathrm{m}$)、摩尔熔化焓($\Delta_\mathrm{s}^\mathrm{l}H_\mathrm{m}$)、摩尔升华焓($\Delta_\mathrm{s}^\mathrm{g}H_\mathrm{m}$)。

练习　在 $p=101.3$ kPa 下，苯的熔点 $T_f=278.2$ K，$\Delta_\mathrm{s}^\mathrm{l}H_\mathrm{m}=9916\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，在 $T=268.2$ K，$p=101.3$ kPa 下的 $\Delta_\mathrm{s}^\mathrm{l}H_\mathrm{m}=9874\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$。$C_{p,\mathrm{m}}^\mathrm{l}=126.8\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$，$C_{p,\mathrm{m}}^\mathrm{s}=122.6\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$，可当作常数，请用熵增加原理判断 268.2 K、101.3 kPa 下的 1 mol 液态苯能否经等温等压过程变为固态苯。

5. 不同物质惰性理想气体的混合熵变

该混合过程可分为等温等容与等温等压两种，所设可逆过程如 §1.5 图 1.5.3 的理想半透膜混合过程。

对于理想气体等温等容混合，因为 $\Delta U=0$，$\Delta H=0$，故实际上是绝热可逆过程，因此，$\Delta S=0$。

理想气体等温等压混合过程，可以证明熵变的计算公式为

$$\Delta_{\mathrm{mix}}S = -R\sum_{i=1}^{r} n_i \ln x_i \quad (T、p\text{ 一定，多种理想气体}) \tag{1.8.8}$$

对于同种气体的混合，等温等容时 $\Delta S \neq 0$，因为发生了气体的压缩，$\Delta S < 0$（始终态不同）。对于等温等压混合，混合前后状态未变，因而 $\Delta S(T,p) = 0$，而不同气体时的 $\Delta S(T,p) > 0$，这个事实称为 Gibbs 佯谬，这里主要是同种粒子的不可分辨性的性质而引起的。

6. 化学反应的熵变

化学反应的熵变可通过设计可逆过程（如范特荷夫平衡反应箱）由热温商的代数和求算，由于热力学第三定律之后，提出了 $p^{\ominus}$、298.15 K 时各物质的标准摩尔熵 $S_{\mathrm{m},i}^{\ominus}$，反应的熵变可通过下式计算。

化学反应：$0 = \Sigma \nu_{\mathrm{B}} \mathrm{B}$

反应熵变：$\Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}} = \Sigma \nu_{\mathrm{B}} S_{\mathrm{m,B}}^{\ominus}$ (1.8.9)

其它温度或压力下之 $\Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}}$ 则可通过 $(\partial \Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}}/\partial p)_T$ 及 $(\partial \Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}}/\partial T)_p$ 来求算。

1.8.4 熵增加原理在循环过程中的应用

1. 理想气体 Carnot 循环（如图 1.8.5）分别由两个可逆恒温过程及可逆绝热过程组成，各个过程的作功、吸热、内能变及熵变如下：

(a) $\Delta U_a = 0,\ W'_a = nRT_1 \ln \dfrac{V_2}{V_1} = Q_a,\ \Delta S_a = nR\ln \dfrac{V_2}{V_1}$

(b) $Q_b = 0,\ \Delta U_b = -W'_b = \displaystyle\int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T,\ \Delta S_b = 0$

(c) $\Delta U_c = 0,\ W'_c = nRT_2 \ln \dfrac{V_4}{V_3} = Q_c,\ \Delta S_c = nR\ln \dfrac{V_4}{V_3}$

(d) $Q_d = 0,\ \Delta U_d = \displaystyle\int_{T_2}^{T_1} C_V \mathrm{d}T = -W'_d = -\Delta U_b,\ \Delta S_d = 0$

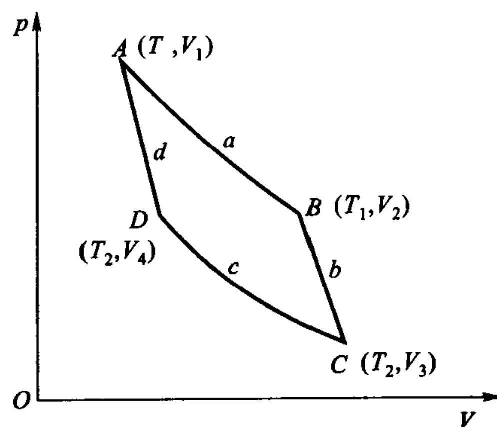


图 1.8.5 Carnot 循环

根据理想气体性质，$\Delta U_b = -\Delta U_d$，$W'_d = -W'_b$，完成一次循环后，$\Delta U = 0$，$W' = Q = Q_a + Q_c$。设热功转换效率为

$$\eta = \frac{W'}{Q_a} = \frac{Q_a + Q_c}{Q_a}$$

由 $\Delta S=\Delta S_a+\Delta S_c=0$ 得，$V_2/V_1=V_3/V_4$，代入 η 式中即得

$$\eta=\frac{T_1-T_2}{T_1} \tag{1.8.10}$$

相反，致冷机的效率要用工作系数 ε 衡量，同样方法可得：

$$\varepsilon=\frac{Q_c}{W}=\frac{T_2}{T_1-T_2} \tag{1.8.11}$$

式(1.8.10)和式(1.8.11)中 T_1 为高温热源温度，T_2 为低温热源温度，说明 η 及 ε 只与两个热源的温度有关，而与热机的工作物质无关。

2. Clausius 不等式

假设一个体系在循环过程中依次与 n 个热源进行热相互作用，体系从第 i 个温度为 T_i 的热源吸热 Q_i，则

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}\leqslant 0 \quad \begin{pmatrix}<\text{不可逆循环}\\=\text{可逆循环}\end{pmatrix} \tag{1.8.12}$$

若为一连串无限小温差的热源，则

$$\oint\frac{\delta Q}{T}\leqslant 0 \quad \begin{pmatrix}<\text{不可逆循环}\\=\text{可逆循环}\end{pmatrix} \tag{1.8.13}$$

以上均为 Clausius 不等式，现证明如下：

循环过程的 $\Delta S_{体}=0$，每一个热源熵变为

$$\Delta S_i=\frac{-Q_i}{T_i}，则\ \Delta S_{环}=\sum_{i=1}^{n}\frac{-Q_i}{T}$$

按熵增加原理，$\Delta S_{隔离}=\Delta S_{体}+\Delta S_{环}\geqslant 0$，即得式(1.8.12)。

由 Clausius 不等式不难得到：体系由平衡态 A 到平衡态 B，可逆过程热温商之和必大于不可逆过程的热温商之和。恒温过程体系吸收的热量 Q_R 及作的功 W'_R 为最大，用数学式表述如下：

$$\int_A^B\frac{\delta Q_R}{T}>\sum_i\frac{(\delta Q_{iR})_i}{T_i} \tag{1.8.14}$$

$$\left.\begin{aligned}Q_R&>Q_{iR}\\W'_R&>W'_{iR}\end{aligned}\right\}\quad(\text{与相同热源接触的等温过程}) \tag{1.8.15}$$

由式(1.8.15)可得到 Carnot 定理：所有工作于两个一定温度 T_1、T_2($T_1>T_2$)热源之间的热机，以可逆热机的转换系数 η 最大，即

$$\eta = \frac{W'}{Q_a} \leqslant \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{1.8.16}$$

在§1.6 中曾提到热力学温标是与测温物质性质无关的温标，为什么？由 Carnot 循环可得

$$\frac{Q_a}{-Q_c} = \frac{nRT_1\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{nRT_2\ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)} = \frac{T_1}{T_2} \tag{1.8.17}$$

式(1.8.17)说明可逆热机从热源吸收的热量 Q_a 与传给另一热源的热量 Q_c 只与两个热源的温度有关，而与具体的工作物质无关，在选定温标的基准物(如水的三相点温度为 273.16 K)后，则任一物质(热源)的温度即可确定为

$$T/\mathrm{K} = 273.16\frac{Q}{Q_2} \tag{1.8.18}$$

这就是热力学温标系统。

§1.9 热力学第三定律

1906 年，Nernst 在研究了低温下各种化学反应性质时，总结了大量实验资料，提出了一个普遍规律：热力学温度趋于零时，凝聚相体系在等温过程中的熵变亦趋于零。数学式为

$$\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T = 0 \tag{1.9.1}$$

这就是 Nernst 热定理，称为热力学第三定律，其正确性只能靠由它推出的结论与实验事实是否相符来验证。

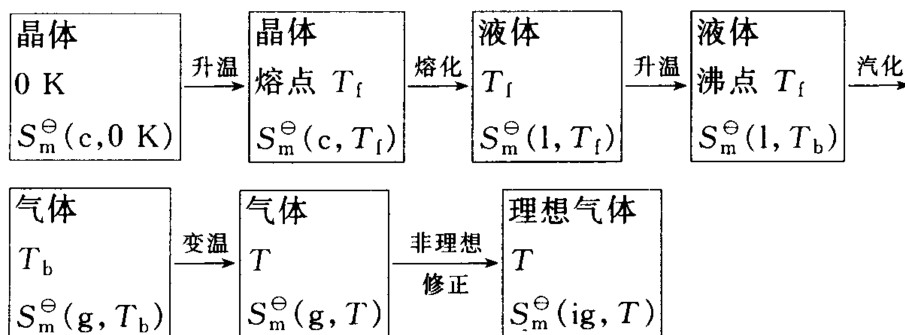
1911 年 Planck 提出，在绝对零度时，一切纯物质的熵值为零。1920 年，Lewis 和 Gibson 加上完美晶体的条件，于是形成了热力学第三定律的另一种说法：“在热力学温度为零度时，一切完美晶体的量热熵为零。”即

$$\lim_{T\to 0} S = 0 \tag{1.9.2}$$

在化学研究中常需要知道某物质的熵值，而式(1.9.2)实际上给出了一个公共的熵的零点，如果规定：在恒定压力 p 下，把 1 mol 处在平衡状态的纯物质 B 从 0 K 升温到 T 时的熵变称为该物质 B 在 T、p 下的摩尔绝对熵(注意此处为 p，而不一定是 $p^\ominus$)，而称 T、$p^\ominus$ 下的摩尔绝对熵为纯物质 B 在 T 时的标准摩

尔熵 $S_{m,B}^{\ominus}(T)$。这样就可通过量热的方法求算标准摩尔熵,具体方法如下。

设 1 mol 纯物质在恒压 $p^{\ominus}$ 下,从 0 K 完美晶体变为 T 时的气体,若晶体只有一种晶型,可按下列步骤设计可逆过程计算标准摩尔熵。



$$S_{m,B}^{\ominus}(ig,T)=\int_{0K}^{T_f}\frac{C_{p,m,B}^{\ominus}(c)dT}{T}+\frac{\Delta_c^l H_{m,B}^{\ominus}}{T_f}+\int_{T_f}^{T_b}\frac{C_{p,m,B}^{\ominus}(l)dT}{T}+\frac{\Delta_l^g H_{m,B}^{\ominus}}{T_b}+\int_{T_b}^{T}\frac{C_{p,m,B}^{\ominus}(g)dT}{T}+\text{非理想修正} \quad (1.9.3)$$

在上述计算时尚有三点必须指明:

(1) 固态若有晶型转变,必须计算相变熵,$\Delta_\alpha^\beta S_m^{\ominus}=\dfrac{\Delta_\alpha^\beta H_m^{\ominus}}{T}$;

(2) 在绝对零度如不是完美晶体,则尚需计算残余熵。有些非极性的、不对称的分子其无序的排列在冷却时被冻结直至绝对零度,其无序的状态所造成的熵称残余熵,可按 Boltzmann 公式 $S=k\ln\Omega$ 计算(参见统计热力学篇);

(3) 由于晶体在接近绝对零度之热容数据一般不易测量,可应用晶体热容的 Debye 立方定律(参见统计热力学篇)来计算,如

$$C_{p,m}=C_{V,m}=AT^3 \quad (1.9.4)$$

A 为一定物质晶体的常数。即在绝对零度附近,如 0 K~20 K,

$$S_m^{\ominus}(c,T)-S_m^{\ominus}(c,0K)=\frac{1}{3}AT^3=\frac{1}{3}C_{p,m}(T) \quad (1.9.5)$$

热力学第三定律的另一种表示为:“不可能用有限的手续使一物体冷却到热力学温度的零度。”

对于热力学第三定律的伟大意义,有人认为是“架设了从经典理论通向量子理论的桥梁。”当研究由高温、常温逐渐向低温,甚至向绝对零度附近深入时,物质的熵趋近于零,低温低熵,物质的状态充分有序化;固体热容在高温接近经典值,随温度下降而逐渐减少,最后当温度趋近于零度时热容也趋近于零。此外,在熵向零趋近过程中发现了一系列奇妙的物理现象——超导性和超流性。以上

这些低温下呈现的独特现象为经典理论所无法解释，在揭示特殊现象本质时，逐渐诞生了量子力学、量子统计。在本书后面的统计力学的观点来看，热力学第三定律实质上是微观运动量子力学本性的必然结果。

本节内对热力学第三定律介绍了多种说法，表面看似乎无所联系，实际上各种说法是一致的，或者说是互为推论的关系，只是不同学科或不同体系的不同问题采用不同的说法作为依据而已。

§1.10　熵补偿原理

热力学第二定律表明，一个隔离体系总是从比较有序的非平衡态转变到无序的平衡态。然而，自然界总是不断地向着复杂化与多样化方向发展演化，向高度有序化的结构方向发展，只要外界宏观约束条件合适，可以保持非平衡态而不趋向于平衡态，甚至可以保持远离平衡态，也可以实现一系列非平衡相变。例如，化学中的化学振荡反应、物理中的激光、生物体内将简单分子混合物转变为复杂的、高度有组织的大分子（蛋白质），这些奇特的现象有时称之为非平衡体系中的自组织，对于上述问题应属非平衡态热力学问题。这里先介绍"熵补偿原理"：

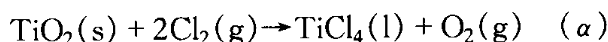
"一个体系 A，只有当它与一个或多个辅助体系相互作用，并在相互作用过程中辅助体系的熵增大值足以能补偿体系 A 的熵减少值时，体系 A 的熵减少才有可能，或说体系 A 才能从无序转变为有序。"

根据熵补偿原理，设想一隔离体系 A^* 有两个子体系 A 及 A' 组成，A 与 A' 间可以自由地相互作用，交换能量和交换物质，令 ΔS 及 $\Delta S'$ 分别表示子体系 A 与 A' 的熵变。根据热力学第二定律，只要隔离体系 A^* 的熵变大于或等于零，即

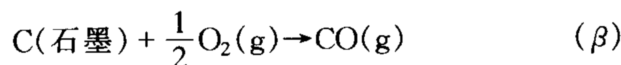
$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geqslant 0$$

这样，以一个能与 A 体系相互作用的体系 A' 为代价，体系 A 完全有可能实现熵减少而从无序转变为有序，下面举例说明。

设有二个反应：



$$TiO_2(s) + 2Cl_2(g) \rightarrow TiCl_4(l) + O_2(g) \quad (\alpha)$$



$$C(石墨) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g) \quad (\beta)$$

已知有关物质在 298 K 的标准摩尔生成焓及标准摩尔熵如下：

物质及相态	$\Delta_f H_m^\ominus$/kJ·mol^{-1}	$S_m^\ominus$/J·K^{-1}·mol^{-1}
TiO_2(金红石)	−912.1	50.25
$TiCl_4$(l)	−750.2	252.7
CO(g)	−110.525	197.907
C(石墨)	0	5.694
O_2(g)	0	205.029
Cl_2(g)	0	222.949

对反应 α 及热源组成的隔离体系,熵变为

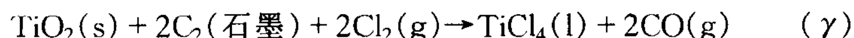
$$\Delta S_\alpha^\ominus = \Delta_\alpha S_m^\ominus - \frac{\Delta_\alpha H_m^\ominus}{T} = (-38.4 - 543.3)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= -581.7\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$$

结果表明,通过反应 α 途径制备 $TiCl_4$ 的方案不可能。

按同样的方法,研究反应 β 及热源组成的隔离体系的熵变为

$$\Delta S_\beta^\ominus = \Delta_\beta S_m^\ominus - \frac{\Delta_\beta H_m^\ominus}{T} = [89.689 - (-370.9)]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= 460.6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

现在将 α 与 β 两个反应组合起来(通过 O_2)得到下列反应 γ:



$$TiO_2(s) + 2C_2(\text{石墨}) + 2Cl_2(g) \rightarrow TiCl_4(l) + 2CO(g) \qquad (\gamma)$$

计算可得以反应 γ 及热源组成的孤立体系的熵变为

$$\Delta S_\gamma^\ominus = \Delta_\gamma S_m^\ominus - \frac{\Delta_\gamma H_m^\ominus}{T} = (141.0 - 198.7)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= 339.7\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

反应 γ 等效于 α 与 β 两个反应同时进行,即用 β 反应作补偿达到通过 α 反应制备 $TiCl_4$ 的目的。

以上仅从热力学方面分析通过组合反应实现由无序向有序的转变问题,事实上能否实现尚有反应速率匹配问题。有关讨论放在非平衡热力学中进行。

参考资料及课外阅读资料

1. 高执棣.广度量与强度量.大学化学,1992,7(1):26
2. Clark D B. The ideal gas law at the center of the sun. J Chem Educ, 1989, 66: 826
3. Ott J B, Coates J R, and Hall H T. Comparison of equations of state. J Chem

Educ,1971,48:515

4. 屈德宇.标准压力不再用 101325 Pa.大学化学,1997,12(3):8

5. 翁长武.压缩因子图和分子位能曲线的对应关系.化学通报,1992,4:53

6. 严济慈.热力学第一和第二定律.北京:人民教育出版社,1978

7. Baron M. With Clausius from Energy to Entropy. J Chem Educ,1989,66:1001

8. Hollinger H B, Zenzen M J. Thermodynamic irreversibility: 1. What is it? J Chem Educ,1991,68:31

9. Craig N C. Entropy analyses of four familiar proceses. J Chem Educ,1988,65:760

10. 黄子卿.热力学第二定律从物理说法导出数学说法.化学通报,1974,5:56

11. 傅鹰.化学热力学导论.北京:科学出版社,1963

12. 赵凯华.新概念物理　热学.北京:高等教育出版社,1998

13. Treptow Richard S. Bond Energies and Enthalpies, An often - neglected difference. J Chem Educ,1995,72(6):497

习　　题

1. 下列说法中,哪些说法不正确?

(1) 绝热封闭体系就是隔离体系;

(2) 不作功的封闭体系未必是隔离体系;

(3) 吸热又作功的体系是封闭体系;

(4) 与环境有化学作用的体系是敞开体系;

(5) 封闭的透热壁容器内,用只能允许水透过的半透膜将高分子水溶液与纯水隔开,高分子水溶液为敞开体系,而高分子水溶液与纯水合在一起则是封闭体系。

2. 等温等压混合过程是指始态为同温同压下的纯物质而变为同温同压的混合物的过程。该过程进行后,由于始终态的 T、p 及各物质的量都相同,所以说体系的状态没变。此结论对吗?阐述理由。

3. 20 dm^3 的气瓶在 298 K 下能装压力为 15.2 MPa 的乙烯多少千克?请用压缩因子图求算。已知 $T_c = 283.06$ K,$p_c = 5.117$ MPa。[7.5 kg]

4. 将固体、液体的 α、κ 当作常数,已知 T_0、p_0 时体积为 $V_0(T_0, p_0)$。请证明它们的物态方程为

$$V(T,p) = V_0(T_0,p_0)[1+\alpha(T-T_0)-\kappa(p-p_0)]$$

5. 应用压缩因子图首先要已知 p_r 值或 p 值,但一般是不知道精确的值,为此可按如下程序求得:先以理想气体处理得 p,再由 T_r、p_r 求压缩因子 Z,由于

T_r 是一定的，就可由所求之 Z 及 T_r 利用 $Z-p_r$ 图求 p_r，如此反复直到 Z 值不变之 p_r 及 p 值。今有 CO_2 气体，$T=363$ K，$n=1.0$ mol，在 0.0949 dm^3 的容器中，已知 $T_c=304$ K，$p_c=7385$ kPa，求样品的压力。($Z=0.56$，$p=1.78\times10^4$ kPa)

6. 对 1 mol 范德华气体，请证明

(1) $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m}=\frac{R}{V_m-b}$；

(2) $\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p=\frac{R}{\frac{RT}{V_m-b}-\frac{2a}{V_m^3}(V_m-b)}$；

(3) 验证循环关系的正确性

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V_m}=-1$$

7. 铜在 $p=101.3$ kPa、300 K 时 $\alpha=50.4\times10^{-6}$ K^{-1}、$\kappa=7.78\times10^{-12}$ Pa^{-1}，有一块铜严实地封在不胀的钢板壳内。

(1) 请估算铜的温度上升到 320 K 时的压力；

(2) 若不胀钢板壳能承受的最大压力为 122 MPa，请估算铜温度上升到何值时就会使钢壳破裂。

[(1) 129.6 MPa，(2) 319 K]

8. 一实际气体的物态方程为

$$(p+n^2a/V^2)V=nRT$$

其中，$T\leqslant T_x$ 时 $a=0$，$T>T_x$ 时 $a=a_0/T$，a_0 为常数，试求 α 及 κ。

$$\left[T\leqslant T_x,\alpha=\frac{1}{T},\kappa=\frac{1}{p},T>T_x,\alpha=\frac{RT^2V+na_0}{RT^3V-na_0T},\kappa=\frac{TV}{pTV-n^2a_0}\right]$$

9. 在一个绝热恒容箱内，中间有一绝热隔板，用销钉固定，隔板两边皆盛 1 mol $N_2(g)$，其状态分别为 298 K、10 $p^\ominus$ 和 298 K、$p^\ominus$。设为理想气体，试求拔掉销钉后隔板两边的平衡压力 p_f，若将箱内气体作为体系，请求算 W、Q、ΔU、ΔH。[$p_f=1.82$ $p^\ominus$，W、Q、ΔU、ΔH 皆为零]

10. 1 mol 氧气(设为理想气体)在 p/V 恒定的可逆膨胀过程中，从 3 $p^\ominus$、12 dm^3 变到 $p^\ominus$，请求算氧气作的功 W'、吸收的热量 Q 及 ΔU、ΔH，并请证明摩尔热容为 $C_{V,m}+R/2$。[$W'=-1.6$ kJ，$Q=-9.7$ kJ，$\Delta U=-8.1$ kJ，$\Delta H=-11.3$ kJ]

11. 对理想气体,请得出无摩擦准静态过程中吸收的热量为 $\delta Q = C_V \mathrm{d}T + (nRT/V)\mathrm{d}V$,其中 C_V 只是 T 的函数,并论证 δQ 不是全微分,而$(\delta Q/T)$则是全微分。

12. 氩气 $C_{p,\mathrm{m}} = 20.79\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$,当 $n = 1.000$ mol, $T_1 = 273.15$ K, $V_1 = 22.414\ \mathrm{dm^3}$ 膨胀至 $50.000\ \mathrm{dm^3}$,请计算下列二种过程的 Q、W、ΔU、ΔH(当作理想气体)。(1) 恒温过程,(2) 绝热可逆。[(1) $Q = -W = 1822$ J, $\Delta H = \Delta U = 0$, (2) $Q = 0$, $\Delta U = W = -1417$ J, $\Delta H = -2361$ J]

13. 将 290 K、101.325 kPa 下的 2 mol N_2 气(设为理想气体)用恒定的 607.95 kPa 绝热压缩到始态体积之一半,设 $C_{p,\mathrm{m}}(N_2, g) = 7R/2$ 为常数,求算此过程 $N_2(g)$作的功、吸的热及 ΔU、ΔH。[$W' = -14.5$ kJ, $Q = 0$, $\Delta U = 14.5$ kJ, $\Delta H = 20.3$ kJ]

14. 试证明$(\partial U/\partial p)_V = \kappa C_V/\alpha$,作为范德华气体的 1 mol N_2,从 298 K、100 kPa 恒温下增至 1000 kPa,求 ΔU。已知 $a(N_2) = 141 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^6 \cdot Pa \cdot mol^{-2}}$, $b = 39.1 \times 10^{-6}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$。[51.6 J]

15. (1)在空气中有一真空的绝热箱,其体积为 V_0,将箱上刺一小孔,空气就会流入箱内,箱外空气的温度及压力分别为 T_0、p_0,假设空气为理想气体,而将它的热容近似当作常数,请证明当箱内外压力相等时,箱内空气的温度为 $T = \gamma T_0$,式中 $\gamma = C_p/C_V$,并求流入空气的量 n。

(2) 如原来箱中就有 n_0 的空气,其温度也为 T_0,但压力 $p_1 < p_0$,请证明当箱内外压力相等时,箱内空气的温度为 $T = (n_0 + n'\gamma)T_0/(n_0 + n')$,式中 n'为流入箱内空气的量,并请导出计算 n'的公式。[$n' = (p_0 V_0/\gamma R T_0) - n_0/\gamma_0$]

16. 请求算下列过程熵变,并判断过程的方向性。1 mol 水由 101.3 kPa、373 K 经:(1) 等温等压无摩擦准静态相变过程,(2) 等温向真空自由汽化为 101.3 kPa 水蒸气,计算中所作合理的近似应说明。已知 $\Delta_l^g H_m^\ominus = 40.62\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。[(1)$\Delta S_{体} = -\Delta S_{环} = 108.9\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$, $\Delta S_{隔} = 0$,属可逆过程;(2) $\Delta S_{体} = 108.9\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$, $\Delta S_{环} = -\Delta_l^g H_m/T + nR$, $\Delta S_{隔} > 0$,属不可逆过程]

17. 设氧气为理想气体,请求 300 K、1 mol $O_2(g)$经下列不同过程后的熵变,指明各过程 $O_2(g)$的环境是什么,并求环境的熵变。(1) 等温自由膨胀 $V \to 2V$,(2) 等温可逆膨胀 $V \to 2V$,(3) 绝热自由膨胀 $V \to 2V$,(4) 绝热可逆膨胀。[(1) $\Delta S_{体} = 5.76\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$, $\Delta S_{环} = 0$;(2) $\Delta S_{体} = 5.76\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$, $\Delta S_{环} = -5.76\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$;(3) $\Delta S_{体} = 5.76\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$, $\Delta S_{环} = 0$;(4) $\Delta S_{体} = 0$, $\Delta S_{环} = 0$。]

18. 镉的熔点为 594 K,标准摩尔熔化焓为 6109 $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$,固体与液体摩尔等压热容分别为

$$C_{p,\mathrm{m}}^\ominus(\mathrm{s}, T) = \{22.84 + 10.32 \times 10^{-3}(T/\mathrm{K})\}\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

$$C_{p,m}^{\ominus}(\mathrm{l},T)=29.83\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$(与温度无关)

求镉从 298 K 加热到 1000 K 的 $\Delta S_m^{\ominus}$。[44.6 $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$]

19. 计算 $n(C_6H_6)=1$ mol、268.2 K、$p=101.3$ kPa 时的过冷苯凝固为同温同压下的固态苯的熵变。已知 268.2 K,压力为 101.325 kPa 时之饱和蒸气压 $p_l=2675$ Pa、$p_s=2280$ Pa,且 $\Delta_s^l H_m(268.2\ \mathrm{K})=9860\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$。[$-35.44\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$]

20. $n(H_2O,\mathrm{l})=1$ mol,$T_1=383$ K,$p=101.3$ kPa。已知 142.8 kPa 下,水于 383 K 沸腾,此时 $\Delta_l^g H_m=40.15\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,$\alpha(\mathrm{l})=7.8\times10^{-4}\ \mathrm{K^{-1}}$,$\rho(\mathrm{l})=0.995\times10^{-3}\ \mathrm{kg.m^{-3}}$,求算水和环境在此变化中的熵变。[提示:$(\partial S/\partial p)_T=-(\partial V/\partial T)_p$][$\Delta_l^g S_m(H_2O)=107.7\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$,$\Delta S_{环}=-104.8\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$]

21. 水银在 101.3 kPa 下 630 K 沸腾,$\Delta_l^g H_m=64.9\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,$C_{p,m}(\mathrm{Hg,l})=28.0\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$,$C_{p,m}(\mathrm{Hg,g})=20.8\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$,试求 $S_m(\mathrm{Hg,l,300\ K})-S_m(\mathrm{Hg,g,700\ K})$。[$-126\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$]

22. 液体物质封闭在活塞筒中,温度为 T_0,活塞对液体的压力正好是该物质在 T_0 时之蒸气压 p_0,物态方程为

$$V_m(T,p)=V_m^{\ominus}(T_0,p_0)[1+\alpha(T-T_0)-\kappa(p-p_0)]$$

式中膨胀系数 α 与等温压缩系数 κ 为常数,$V_m^{\ominus}$ 为该液体在 T_0、p_0 时的摩尔体积。

(1) 欲使液体经绝热可逆过程部分地变为蒸气,请设计一种具体实施的方法。

(2) 若液体经绝热可逆过程使温度由 T_0 降到 T,此时液体的平衡蒸气压为 p,请证明液体所汽化的物质的量的分数为

$$x=\frac{T}{\Delta_l^g H_m(T)}\left\{C_{p,m}^{l}\ln\frac{T_0}{T}+V_m^0\alpha(p-p_0)\right\}$$

已知$(\partial S/\partial p)_T=-(\partial V/\partial T)_p$,$(\partial S/\partial T)_p=C_p/T$。

23. 物质 B 的量都为 n 的两个液体,在标准压力 $p^{\ominus}$ 下,其温度分别为 T_1 和 T_2,试证明等压绝热下混合的熵变为 $\Delta S=2nC_{p,m}^{\ominus}\ln\dfrac{T_1+T_2}{2(T_1T_2)^{1/2}}$,并证明当 $T_1\neq T_2$ 时,$\Delta S>0$,设 $C_{p,m}^{\ominus}$为常数。

24. 有 r 种不同物质的纯气体(设为理想气体),分别用隔板分开,它们的温度及压力都为 T、p,而体积分别为 V_1、V_2、…、V_i、… V_r。将隔板全部抽走,气体将均匀混合,试证明混合熵公式为

$$\Delta S=\frac{p}{T}\sum_{i=1}^{r}V_i\ln\frac{V}{V_i}$$

式中 V 为混合后的体积。

25. 求等温等压混合熵变公式，并确定熵变最大时二元混合物的组成。

[$\Delta_{mix}S=-R\Sigma n_i\ln x_i$, $x_1=x_2=0.5$]

26. 已知 $(\partial S/\partial V)_T=(\partial p/\partial T)_V$，$(\partial S/\partial T)_V=C_V/T$，请证明物质的量一定的范德华气体的熵 $S(V,T)=nR\ln(V-nb)+f(T)$，$f(T)$ 是仅为 T 的函数，为何范德华气体体积对熵的贡献小于理想气体。

27. 应用关系式 $(\partial S/\partial V)_T=(\partial p/\partial T)_V$，推导遵守 Dieterici 物态方程 $p(V_m-b)=RT\exp(-a/V_mRT)$ 的真实气体的 $(\partial S/\partial V)_T$ 的方程式。

[$(\partial S/\partial V)_T=p(V_mRT+a)/V_mRT^2$]

28. 对于双变量的封闭体系，请在 $p-V$ 图上证明下列结论：(1) 两条绝热可逆线不会相交，(2) 两条等温可逆线不会相交，(3) 一条绝热可逆线与一条等温可逆线只能相交一次。

29. 依据熵增加原理，请论证一个封闭体系由始态 A 到同温的终态 B，在等温过程中以可逆过程体系吸热最多，做功最大。

30. 理想气体从状态 1 膨胀至状态 2，若热容比 $\gamma=C_p/C_V$ 且是常数，S_1 和 S_2 是气体在状态 1 和 2 时之熵，试证明 $p_1V_1^{\gamma}e^{-S_1/C_V}=p_2V_2^{\gamma}e^{-S_2/C_V}$。请根据上述结果得出绝热可逆过程方程及等压可逆过程方程。

31. 已知银的温度－热容数据如下

T/K	15	30	50	70	90	110	130	150
$C_{p,m}$/J·K^{-1}·mol^{-1}	0.67	4.77	11.65	16.33	19.13	20.96	22.13	22.97
T/K	170	190	210	230	250	270	290	300
$C_{p,m}$/J·K^{-1}·mol^{-1}	23.61	24.09	24.42	24.73	25.03	25.31	25.44	25.50

15 K 以下的热容可根据晶体热容的 Debye 立方定律 $C_{p,m}=AT^3$ 求算，$A=1.985\times10^{-4}$J·K·mol^{-1}。请求算 $S_m^{\ominus}(298\text{ K})$。

[提示：298 K 时之 $C_{p,m}$ 可用内插法求算，熵可用梯形法积分。$S_m^{\ominus}(298\text{ K})=42.44$ J·K^{-1}·mol^{-1}]

32. 已知 $S_m^{\ominus}(Br_2,l,298\text{ K})=152.231$ J·K^{-1}·mol^{-1}，$C_{p,m}(Br_2,l)=75.488$ J·K^{-1}·mol^{-1}，$C_{p,m}(Br_2,g)=36.190$ J·K^{-1}·mol^{-1}，$\Delta_l^g H_m^{\ominus}=29.563$ kJ·mol^{-1}，沸点 $T_b(p^{\ominus})=332.503$ K，请求 $S_m^{\ominus}(Br_2,g,298\text{ K})$。[245.428 J·K^{-1}·mol^{-1}]

2 热力学势函数及热力学基本方程

在第一章介绍了热力学的基本概念、原理及方法，解决了判断过程进行的方向及限度的一般原理后，就应将其应用于具体的体系及过程，正是在实际应用中又丰富了热力学理论及方法。主要表现在：(1)引入了新的热力学状态函数 G(Gibbs 自由能)、F(Helmholtz 自由能)、μ_i(化学势)等一些用以判断特定条件下过程方向及限度的十分方便的热力学势函数；(2)建立了组成不变或可变体系的热力学基本方程；(3)研究热力学量之间的关系，形成了一套热力学量互相转换方法，特别是将不能直接测量的量与可由实验测量的量之间关系的转换，沟通了理论研究与实验研究间的渠道；(4)研究状态函数与状态变量间的关系——特性函数思想，以及均相、复相平衡态选取最少的独立变量以研究体系的性质(Gibbs 相律)；(5)如何将普遍的平衡条件及平衡稳定条件具体化，或从另一个角度解决变化的方向及限度问题。

本章仍是热力学基本内容，但它是通向化学热力学的重要基础，是普遍的理论与研究具体问题相结合所建立起来的一套主要的热力学方法。

§2.1 Helmholtz 自由能与 Gibbs 自由能

根据熵增加原理及式(1.8.1)，$\Delta S_{隔}=\Delta S_{系}+\Delta S_{环}\geqslant 0$($>$为不可逆过程，$=$为可逆过程)。设为等温过程，当体系吸热 Q 时，则 $\Delta S_{环}=-Q/T$，于是

$$\Delta S_{系}-Q/T\geqslant 0\begin{pmatrix} > & \text{不可逆过程} \\ = & \text{可逆过程}\end{pmatrix} \qquad (2.1.1)$$

代入热力学第一定律 $\Delta U=Q+W=Q+W_{体}+W_{其}$($W_{体}$ 为体积功，$W_{其}$ 为非

体积功),可得

$$\Delta U \leqslant T\Delta S + W_{体} + W_{其}$$

或 $$T\Delta S - \Delta U + W_{体} \geqslant -W_{其} \tag{2.1.2}$$

1. 当为等温等容过程,$W_{体}=0$,可得,

$$-\Delta(U-TS)_{T,V} \geqslant -W_{其}\begin{pmatrix} > & 不可逆过程 \\ = & 可逆过程 \end{pmatrix} \tag{2.1.3}$$

由于 U、T、S 均为状态性质,因此可将($U-TS$)这特定组合作为一个新的状态函数,并将均相平衡态体系的 $U-TS$ 称为体系的 Helmholtz 自由能,以 F 表示,即

$$F \equiv U - TS \tag{2.1.4}$$

代入式(2.1.3)可得:

$$-(\Delta F)_{T,V} \geqslant -W_{其} \quad 或 \quad -(\mathrm{d}F)_{T,V} \geqslant \delta W'_{其} \tag{2.1.5}$$

当体系无其它功时,则得:

$$\begin{matrix} -(\Delta F)_{T,V} \geqslant 0 \\ -(\mathrm{d}F)_{T,V} \geqslant 0 \end{matrix} \quad \begin{pmatrix} >0 & 不可逆过程 \\ =0 & 可逆过程 \end{pmatrix} \tag{2.1.6}$$

式(2.1.5)及式(2.1.6)可用文字表述为 Helmholtz 自由能减少原理:

"等温等容封闭体系的 Helmholtz 自由能在可逆过程中的减少值等于体系所作的非体积功,在不可逆过程中的减少值大于体系所作的非体积功,在无其它功时,则 Helmholtz 自由能在可逆过程中保持不变,在不可逆过程中总是减少,直到最小时体系达到平衡态"。

该原理是等温等容封闭体系的过程方向性及限度的判据,是普遍的熵增加原理在新指定条件下的具体化,其特点是只要根据体系的状态函数 Helmholtz 自由能在等温等容条件下的改变量来确定过程的方向,而无需考虑环境的变化。

2. 当为等温等压过程,$W_{体}=-p\Delta V$,代入式(2.1.2)可得

$$T\Delta S - \Delta U - p\Delta V \geqslant -W_{其} \tag{2.1.7}$$

由于等温、等压,则有

$$-\Delta(U-TS+pV)_{T,p} \geqslant -W_{其} \quad \begin{pmatrix} > & 不可逆过程 \\ = & 可逆过程 \end{pmatrix} \tag{2.1.8}$$

由于($U-TS-pV$)是状态热力学量的特定组合,可定义:

平衡态均相体系的($U-TS-pV$)称为体系的 Gibbs 自由能,用 G 表示,即

$$G \equiv U - TS + pV \equiv H - TS \tag{2.1.9}$$

G 是新定义的状态函数，据状态函数的性质，式(2.1.8)可改写为

$$\left.\begin{array}{l} -(\Delta G)_{T,p} \geqslant -W_{\text{其}} \\ -(\mathrm{d}G)_{T,p} \geqslant \delta W'_{\text{其}} \end{array}\right. \begin{pmatrix} >0 & \text{不可逆过程} \\ =0 & \text{可逆过程} \end{pmatrix} \quad \text{（封闭体系、等温等压过程）} \tag{2.1.10}$$

在等温等压封闭体系且无其它功时，则

$$\left.\begin{array}{l} -(\Delta G)_{T,p} \geqslant 0 \\ -(\mathrm{d}G)_{T,p} \geqslant 0 \end{array}\right. \begin{pmatrix} >0 & \text{不可逆过程} \\ =0 & \text{可逆过程} \end{pmatrix} \tag{2.1.11}$$

式(2.1.10)及式(2.1.11)可用文字表述为 Gibbs 自由能减少原理：

“等温等压封闭体系的 Gibbs 自由能减少值在可逆过程中等于体系作的非体积功、在不可逆过程中大于体系作的非体积功，在无其它功时，在可逆过程中保持不变、在不可逆过程中总是减少，直到最小时体系达到平衡态。”

同样，Gibbs 自由能减小原理是普遍的熵增加原理在等温等压封闭体系过程方向及限度判据的具体化，它的方便之处是只要根据体系的 Gibbs 自由能的减少作为依据，而无需去考虑环境的变化。

3. Helmholtz 自由能、Gibbs 自由能的性质：尽管 F 和 G 是在特定过程中被引入的热力学量，如同 H 及 S 的引入一样，F 和 G 均属状态函数，热力学体系只要处于平衡态就一定存在 U、H、S、F、G 等，而无需论及是经历什么样的过程达到的平衡态。

F 和 G 都是平衡态的状态函数，是广度量，但不是守恒量，绝对值无法确定，是宏观量，无直接对应的微观量，即少数粒子的体系或单个粒子没有 F 和 G。

对于复相体系，如各相都处在平衡态，则各相均有 F 和 G，各相的 F 或 G 之和即为体系的 F 或 G，设体系有 ϕ 个相，即

$$\begin{aligned} F &= \sum_{k=1}^{\phi} F_k = \sum_{k=1}^{\phi} (U_k - T_k S_k) \\ G &= \sum_{k=1}^{\phi} G_k = \sum_{k=1}^{\phi} (U_k - T_k S_k + p_k V_k) \end{aligned} \tag{2.1.12}$$

若各相的温度相等，则

$$F = \sum_{k=1}^{\phi} U_k - T \sum_{k=1}^{\phi} S_k = U - TS \tag{2.1.13}$$

若各相的温度、压力相等，则

$$G = \sum_{k=1}^{\phi} U_k - T\sum_{k=1}^{\phi} S_k + p\sum_{k=1}^{\phi} V_k$$
$$= U - TS + pV \qquad (2.1.14)$$

以上这些性质在后续的内容中经常用到。

还需提及的是 F 和 G 的名称，Helmholtz 自由能也称 Helmholtz 函数、Helmholtz 能，过去也有称为自由能及功函的。而 Gibbs 自由能又称 Gibbs 函数、Gibbs 能及自由焓等。

§2.2 封闭体系热力学基本方程

在已定义的热力学状态函数如 U、H、S、F、G 及 p、V、T 各量之间有什么样的关系呢？对于均相、无化学反应、只作体积功的封闭体系，设体系由平衡态 A 经微小的可逆过程到邻近的平衡态 B，据热力学第一定律有 $\mathrm{d}U = \delta Q_R - p\mathrm{d}V$，据热力学第二定律有 $\mathrm{d}S = \delta Q_R/T$，联合两式可得

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \qquad (2.2.1)$$

根据定义 $H = U + pV$，$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$，代入式(2.2.1)，则

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \qquad (2.2.2)$$

同理，根据 $F = U - TS$ 及 $G = U - TS + pV = H - TS$，则

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V \qquad (2.2.3)$$
$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \qquad (2.2.4)$$

以上式(2.2.1)—式(2.2.4)统称为只有体积功的封闭体系热力学基本方程。尽管在建立方程时应用了均相、可逆过程等，但只有只作体积功和封闭体系是必不可少的，这是因为 U、H、F、G、S、V、T、p 为状态函数，除 T、p 为强度量，其它为广度量，各相作为状态函数的广度量 U、H、F、G、S、V 可相加，在相同的始终态间其改变量与路径无关。

根据状态函数的全微分性质，如

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

不难得到
$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

同理得到框 2.2.1。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T,\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$
$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T,\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$
$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S,\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S,\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

框 2.2.1

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

框 2.2.2

由全微分条件，即

$$dF = MdX + NdY$$

应有

$$(\partial M/\partial Y)_X = (\partial N/\partial X)_Y$$

从四个热力学基本方程不难得到框 2.2.2 的系列关系，统称为 Maxwell 关系式。

由上述可见，从封闭体系热力学基本方程可得出热力学量间的许多重要关系，事实上它包括大量的热力学规律，将在本章及以后各章详细讨论这种规律。

§2.3　特性函数

对于一个均相体系，若只有外参量 V（体积）且无电磁场作用，不考虑重力场及表面效应，根据状态公理，$F = R + W + 1$，$R = 0$，$W = 1$，故 $F = 2$，即只有两个独立变量，属于双变量体系。Massieu 在 1869 年就指出，在适当选择状态变量时，只需一个热力学状态函数就可以将均相体系的全部平衡性质唯一确定出来，具有这种特性的热力学函数称为体系的特性函数。

现以 G 是 T、p 为独立变量的特性函数为例。根据热力学基本方程，

$$dG = -SdT + Vdp$$

可得

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p,\quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

据定义式可得

$$U = G + TS - pV = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$F = G - pV = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$$

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

其它如 C_V、α 等同样可推导以 T、p、G 表示的函数式。

以上各等式左边是体系的各种热力学函数，等式右边是仅含有 T、p 及 G 的函数式，所以称 G 是以 T、p 为独立变量的特性函数。

应如何“适当选择状态变量”呢？对于只作体积功的封闭体系，基本方程式右方变量对(T、S)或(p、V)总是在同一项中共同出现，通常称(T、S)为共轭的热学变量，(p、V)称为共轭的力学变量，对于特性函数，适当选择状态变量就是必须同时包括热学变量及力学变量中的一个或它们的组合量，即缺一种类型的变量都不可能得出对应的特性函数，表 2.3.1 所列特性函数的变量即是据此选择的。

表 2.3.1 特性函数与独立变量的选择若干实例

独立变量	特性函数	基本方程
S,V	U	$dU = TdS - pdV$
S,p	H	$dH = TdS - Vdp$
T,V	F	$dF = -SdT - pdV$
T,p	G	$dG = -SdT + Vdp$

引入特性函数概念的作用在于，选准热力学变量和特性函数，便可利用它们推知其它热力学量与该状态变量的关系，或者说掌握体系全部热力学性质及寻找规律的最简捷的方法，特性函数法是热力学的基本方法之一。

§2.4 ΔG 的求算及其应用

化学中研究的过程如混合、相变、化学反应等相当多是在等温等压下两态间的变化，因此应用 Gibbs 自由能减少原理判断过程方向及限度是常用的方法，以下介绍几种主要计算 ΔG 的方法。

一、均相等温过程两态间的 ΔG

主要有两种方法，一是根据定义式，一是根据热力学基本方程。

1. 定义式 $G = H - TS$，T 不变，则

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.4.1}$$

由式(2.4.1),只要求出 ΔH 及 ΔS 即可求 ΔG。

2. 热力学基本方程,根据 $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$,因 $\mathrm{d}T=0$,故 $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p$,则

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V\mathrm{d}p \tag{2.4.2}$$

对于气体,可根据状态方程找出 $V=V(p)$之函数关系并代入上式即可求出。而对凝聚态,根据式(1.4.12),$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$,$(\partial V/\partial p)_T = -V\kappa$,凝聚态之 κ 在 $10^{-10}\sim10^{-11}\mathrm{Pa}^{-1}$,因此可近似认为 V_m 与 p 无关,即

$$\Delta G = V(p_2 - p_1) \qquad (T\ \text{一定的凝聚态}) \tag{2.4.3}$$

例 1 请分别计算物质的量为 1 mol 的(1) 水蒸气(设为理想气体),(2) 液态水,在 300 K 时,由 $p^\ominus$ 增加到 10 $p^\ominus$ 的 Gibbs 自由能变 ΔG,已知 $V_\mathrm{m}(\mathrm{l}) = 0.018\ 09\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}$。

解 因水蒸气为理想气体,$\Delta H=0$,$\Delta U=0$。

$$\Delta S_\mathrm{m}^\mathrm{g} = \frac{Q_\mathrm{R}}{T} = \frac{W'_\mathrm{R}}{T} = \frac{1}{T}\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = R\ln\frac{V_2}{V_1} = R\ln\frac{p_1}{p_2}$$

根据式(2.4.1)

$$\Delta G_\mathrm{m}^\mathrm{g} = \Delta H_\mathrm{m} - T\Delta S_\mathrm{m} = RT\ln\frac{p_2}{p_1} = 5743\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

也可根据式(2.4.2),将 $V_\mathrm{m} = RT/p$ 代入积分求算。

对液体,可直接代入公式(2.4.3):

$$\begin{aligned}\Delta G_\mathrm{m}^\mathrm{l} &= V_\mathrm{m}(p_2 - p_1) = 0.018\ 09\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}} \times \frac{1\ \mathrm{m^3}}{10^3\ \mathrm{dm^3}}(10-1)\times 100\times 10^3\ \mathrm{Pa} \\ &= 16.3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

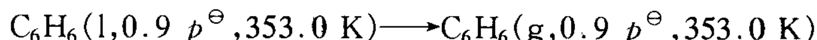
不难看出,$\Delta G_\mathrm{m}^\mathrm{g} \gg \Delta G_\mathrm{m}^\mathrm{l}$,定温下,压力对凝聚相 G 的影响比对气体小得多,在气液或气固两相存在下,把凝聚相的体积当作常数这种近似处理是合理的。

二、等温相变过程的 ΔG

等温等压可逆相变,Gibbs 自由能变的 $\Delta G=0$。属于这种情况有二种:一是正常相变点的相变,另一种是温度 T 时在饱和蒸气压下的相变。凡是不属于上述可逆相变的 ΔG,可通过在相同的始终态间设计若干个可逆过程,其间一定含有可逆相变过程,一一计算其 ΔG_i,根据 G 是状态函数的特性求出始终态间之 ΔG。在应用 Gibbs 自由能减少原理判断过程的方向时,除始终态等温等压外还

要注意始终态的温度与热源相等、压力与环境压力相等。如 1 mol 373.15 K、101.3 kPa 的水向真空蒸发为 373.15 K、101.3kPa 的水蒸发过程，尽管始终态温度、压力相等，但蒸发过程对抗的外压为真空，故不能根据 ΔG 来判断方向性，仍然要用 $\Delta S_{隔} \geqslant 0$ 的原理。

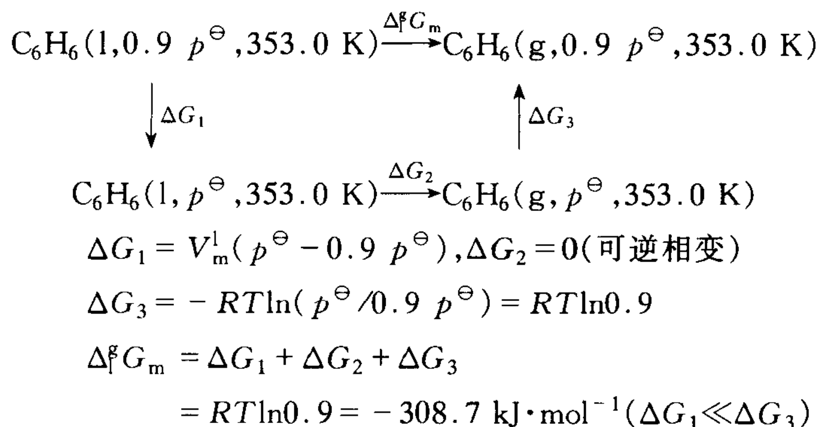
例 2 今有 1 mol 苯，发生下列相变



$$C_6H_6(l, 0.9\,p^\ominus, 353.0\text{ K}) \longrightarrow C_6H_6(g, 0.9\,p^\ominus, 353.0\text{ K})$$

其中，353.0 K 是苯的正常相变点，且蒸气为理想气体，在题设温度下，请判断哪个相稳定？

解 上述为非平衡态相变，应设计下述可逆过程：



$$C_6H_6(l, 0.9\,p^\ominus, 353.0\text{ K}) \xrightarrow{\Delta_l^g G_m} C_6H_6(g, 0.9\,p^\ominus, 353.0\text{ K})$$

$$\downarrow \Delta G_1 \qquad\qquad \uparrow \Delta G_3$$

$$C_6H_6(l, p^\ominus, 353.0\text{ K}) \xrightarrow{\Delta G_2} C_6H_6(g, p^\ominus, 353.0\text{ K})$$

$$\Delta G_1 = V_m^l(p^\ominus - 0.9\,p^\ominus), \Delta G_2 = 0(\text{可逆相变})$$

$$\Delta G_3 = -RT\ln(p^\ominus/0.9\,p^\ominus) = RT\ln 0.9$$

$$\Delta_l^g G_m = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$= RT\ln 0.9 = -308.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(\Delta G_1 \ll \Delta G_3)$$

由于 $\Delta G < 0$，故上述相变为不可逆过程，气相稳定。

练习题 如果上例在 298.15 K、$p^\ominus$ 下发生相变，已知苯在 298.15 K 时的蒸气压，请设计可逆过程，并回答何种相态稳定。

三、变温过程 ΔG 之求算——Gibbs－Helmholtz 方程

任一均相封闭体系的平衡态存在以下关系

$$G = H - TS, (\partial G/\partial T)_p = -S$$

根据$\partial(M/N)/\partial X = [N(\partial M/\partial X) - M(\partial N/\partial X)]/N^2$，可得

$$\left\{\partial\left(\frac{G}{T}\right)/\partial T\right\}_p = -\frac{H}{T^2} \tag{2.4.4}$$

式(2.4.4)即为 Gibbs－Helmholtz 公式（有时简写为 G－H 公式），它是某一平衡态时的状态函数(G/T)定压下随 T 变化的函数关系，由于需要平衡态的 G 和 H，它们不能由实验直接测量，式(2.4.4)使用不方便，但化学热力学中往往需求不同温度时相变、混合、化学反应之 Gibbs 自由能变：$\Delta_\alpha^\beta G$、$\Delta_{mix}G$、$\Delta_r G$，常将式(2.4.4)转换为式(2.4.5)：

$$\left[\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)/\partial T\right]_p = -\Delta H/T^2 \tag{2.4.5}$$

上式是 Gibbs－Helmholtz 公式的另一种形式，是 $\Delta G/T$ 的温度系数公式，其中 ΔH 是与 ΔG 相对应的 $\Delta_\alpha^\beta H$、$\Delta_{\mathrm{mix}}H$、$\Delta_r H_m$。

将式(2.4.5)在压力一定时积分，可得

$$\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_2 - \left(\frac{\Delta G}{T}\right)_1 = -\int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta H}{T^2}\mathrm{d}T \tag{2.4.6}$$

因为 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2}\Delta C_p \mathrm{d}T$，可求得 ΔH 与 T 之函数关系，如

$$\Delta H(T) = \Delta H_0 + aT + bT^2 + cT^3$$

则可得

$$\frac{\Delta G(T,p)}{T} - \frac{\Delta G(T_0,p)}{T_0} = -\int_{T_0}^{T}\left(\frac{\Delta H_0}{T^2} + \frac{a}{T} + b + cT\right)\mathrm{d}T \tag{2.4.7}$$

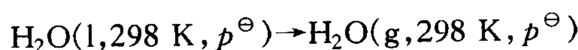
若 ΔC_p 与 T 无关，是一常数，则 $\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \Delta C_p(T - T_0)$。

$$\frac{\Delta G(T,p)}{T} - \frac{\Delta G(T_0,p)}{T_0} = -\int_{T_0}^{T}\left[\frac{\Delta H_0}{T^2} + \frac{\Delta C_p}{T^2}(T - T_0)\right]\mathrm{d}T$$

$$= \Delta H\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \Delta C_p \ln\frac{T}{T_0} + T_0\Delta C_p\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \tag{2.4.8}$$

在应用中常常以 T_0、p 下的过程为可逆过程(如平衡相变、化学平衡)、具有 $\Delta G(T_0) = 0$ 的性质，则可利用式(2.4.8)求 T、p 时过程之 ΔG。

例 3 求下列相变的 $\Delta G_m^\ominus(298\ \mathrm{K})$：



$$H_2O(\mathrm{l},298\ \mathrm{K},p^\ominus) \rightarrow H_2O(\mathrm{g},298\ \mathrm{K},p^\ominus)$$

已知 $\Delta_l^g H_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) = 44\ 011\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，$C_{p,m}(\mathrm{l}) = 75.295\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$(设为常数)，$C_{p,m}(\mathrm{g}) = \left\{30.359 + 9.615\times10^{-3}\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right) + 11.84\times10^{-7}\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right)^2\right\}\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。

解 根据 Gibbs－Helmholtz 方程，已知 $p^\ominus$、373 K 时，$H_2O(\mathrm{l}) \longrightarrow H_2O(\mathrm{g})$ 之 $\Delta_l^g G = 0$，再求 $H(T)$与 T 之关系，代入式(2.4.6)，即可求$(\Delta_l^g G/T)_{298\ \mathrm{K}}$。

$$\Delta_l^g C_{p,m} = C_{p,m}(\mathrm{g}) - C_{p,m}(\mathrm{l})$$

$$= \left[-44.936 + 9.615\times10^{-3}\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right) + 11.84\times10^{-7}\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right)^2\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_l^g H_m^\ominus(T) = \int_{298\ \mathrm{K}}^{T} \Delta_l^g C_{p,m} dT + \Delta_l^g H_m^\ominus(298\ \mathrm{K})$$
$$= [56\ 965 - 44.936(T/\mathrm{K}) + 4.808\times10^{-3}(T/\mathrm{K})^2 + 3.95\times10^{-7}(T/\mathrm{K})^3]\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\frac{\Delta_l^g G_m^\ominus(298\ \mathrm{K})}{298\ \mathrm{K}} - \frac{\Delta_l^g G_m^\ominus(373\ \mathrm{K})}{373\ \mathrm{K}} = -\int_{373\ \mathrm{K}}^{298\ \mathrm{K}} \frac{\Delta_l^g H_m^\ominus(T)}{T^2} dT$$
$$= 28.75\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_l^g G_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) = \left(28.75 + \frac{0}{373\ \mathrm{K}}\right)\times 298\ \mathrm{K} = 8568\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} > 0$$

根据计算结果，$\Delta_l^g G_m^\ominus(298\ \mathrm{K})>0$，那么 $\Delta_g^l G_m^\ominus(298\ \mathrm{K})<0$，根据 Gibbs 自由能减少原理，298 K、$p^\ominus$时，$H_2O(g)\to H_2O(l)$是不可逆相变，即 $H_2O(l, 298\ \mathrm{K}, p^\ominus)$是稳定的相态。

练习题 例 3 中若已知 298 K 时水的饱和和蒸气压 $p=3.167$ kPa，水的 $V_m=0.018\ 09\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}$，请判断 298 K，$p^\ominus$时水和水蒸气何者稳定？通过设计过程及计算讨论不可逆相变 $\Delta_\alpha^\beta G_m$ 的计算方法。

四、不同物质混合过程的 Gibbs 自由能变

不同理想气体的混合过程，当为等温等容时，因为 $\Delta_{mix}H=0$，$\Delta_{mix}S=0$，故 $\Delta_{mix}G=0$，当为等温等压时，因 $\Delta_{mix}H=0$，$\Delta_{mix}S=-R\sum_{i=1}^{r} n_i \ln x_i$，故

$$\Delta_{mix}G = RT\sum_{i=1}^{r} n_i \ln x_i \tag{2.4.9}$$

由式(2.4.8)，理想气体等温等压混合过程的 $\Delta_{mix}G<0$，故为不可逆过程。

§2.5 均相 pVT 体系热力学量的转换

在用热力学方法解决问题时，存在如下二种情况：一是在所研究的热力学量中，U、H、S、F、G 不能确定其绝对值，且不能通过实验直接测量，而另一类热力学量，如 p、V、T、C_p、C_V、α、β、κ 等是可设计实验测定的，在研究 U、H、S、F、G 等变化规律时希望在不可测量与可测量的热力学量间建立起某些关系，从而取得规律的认识。另一方面是科研及解决实际问题提出的许多命题要论证，如物质的量一定的理想气体，内能、焓仅是温度的函数，这实际上就是要证明 $(\partial U/\partial V)_{T,n}=0$ 或$(\partial U/\partial p)_{T,n}=0$、$(\partial H/\partial V)_{T,n}=0$、$(\partial H/\partial p)_{T,n}=0$，这同样需要应用热力学量之间关系及相互转换。本节及以下几节对变量变换法及一些典型应用作较详细的介绍。

2.5.1 热力学量微商变换的 Tobolsky 方法

为介绍热力学偏微商变换的一些方法，需要交代必要的热力学准备及数学准备。对于数学上的准备，主要是简单的微积分关系及有关行列式的知识。

在热力学准备方面主要应了解：

1. 定义式：$H = U + pV, F = U - TS, G = U + pV - TS = H - TS$
2. 基本方程：式(2.2.1)—式(2.2.4)
3. Maxwell 关系(框 2.2.2)，特别是

$$(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p, (\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$$

4. 热容的关系式：

$$C_p = T(\partial S/\partial T)_p, C_V = T(\partial S/\partial T)_V \tag{2.5.1}$$

5. 物态方程及 α、β、κ 的定义式(1.4.12)。

下面举例介绍 Tobolsky 方法。

在热力学第一定律应用于理想气体时曾提出如下结论：任一纯物质经绝热可逆膨胀后压力必降低，而且不比等温可逆膨胀降低得慢。这一命题实际上要证明两个热力学量的关系，即

$$(\partial p/\partial V)_S < 0, |(\partial p/\partial V)_S| > |(\partial p/\partial V)_T|$$

Tobolsky 方法步骤如下：

1. 根据微商关系写出全微分，如$(\partial A/\partial B)_C$ 写作

$$\mathrm{d}A = X\mathrm{d}B + Y\mathrm{d}C \tag{1}$$

为此，从$(\partial p/\partial V)_S$ 写出 $\mathrm{d}p = X\mathrm{d}V + Y\mathrm{d}S$。

2. 选择适当变量，将(1)式中之 S 转换，如 $S = S(p, V)$。

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p \tag{2}$$

3. 用 Maxwell 关系或其微商关系代入，如

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \tag{4}$$

将(3)，(4)式代入(2)式，可得

$$dS = \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \tag{5}$$

4. 将(5)式代入(1)式且合并同类项

$$\begin{aligned} dp &= X dV + Y\left\{\frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV\right\} \\ &= \left[X + Y\frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\right] dV + Y\frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp \end{aligned} \tag{6}$$

5. 对照同类项系数,因 $dp = 0dV + 1dp$,可得

$$X + Y\frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0 \tag{7}$$

$$Y\frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = 1 \tag{8}$$

6. 解联立方程,可得:

$$Y = \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, X = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \tag{9}$$

根据 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$,代入(9)式

$$X = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{10}$$

(10)式即是证明的命题。

由于 $(\partial V/\partial p)_T < 0$ 或 $(\partial p/\partial V)_T < 0$,根据(10)式,$(\partial p/\partial V)_S < 0$,因 $\gamma > 1$,故 $|(\partial p/\partial V)_S| > |(\partial p/\partial V)_T|$。

以上证明方法只是提示,要明确证明的命题及所要得到的结果需选准变量,当然并不要求作为一种格式在证明时死套。事实上,基本方法掌握后,会有许多简捷的方法,甚至一题多种证法,学习时要尽可能去寻找最好的方法。

2.5.2 绝热可逆过程 T、p、V 间偏微商关系

由热力学第二定律知道,绝热可逆过程即是恒熵过程。因此,根据绝热可逆过程 T、p、V 间偏微商关系,即 $(\partial T/\partial p)_S$、$(\partial p/\partial V)_S$、及 $(\partial V/\partial T)_S$ 等,可以证明有下列关系:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p} \tag{2.5.2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \tag{2.5.3}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\frac{1}{\gamma - 1}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.5.4}$$

以下进一步介绍证明方法,并讨论其物理意义。

对于式(2.5.2)的证法很多,现介绍几种。

(1) 应用 Tobolsky 方法,可以换个写法,即 $dS = XdT + Ydp$,则$(\partial T/\partial p)_S = -Y/X$,将 dS 展开即可证明(请读者依 Tobolsky 法证明)。

(2) 应用 Jacobi 行列式方法

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(p,S)} = \frac{\dfrac{\partial(T,S)}{\partial(T,p)}}{\dfrac{\partial(p,S)}{\partial(T,p)}} = \frac{\dfrac{\partial(T,S)}{\partial(T,p)}}{-\dfrac{\partial(p,S)}{\partial(p,T)}} = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

$$= \frac{T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}$$ [利用 $dG = -SdT + Vdp$ 之 Maxwell 关系式及 $(\partial S/\partial T)_p = C_p/T$]

(3) 恒熵过程 $dS = 0$,因此可将热力学基本方程 $dH = TdS + Vdp$ 改写为 $dS = dH/T - (V/T)dp$,再将 dH 展开:

$$dS = \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dp = \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp\right\} - \frac{V}{T}dp \tag{1}$$

因$\left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$,故要求证明$(\partial H/\partial p)_T$之关系,为此,

$$dH = TdS + Vdp = T\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp\right\} + Vdp \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{(根据 } dG = -SdT + Vdp \text{ 之 Maxwell 关系)} \tag{4}$$

代入(2)式,$dH = C_p dT - T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp + Vdp$。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{5}$$

以(5)式代入(1)式,可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(4) 根据 Maxwell 关系式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(5) 根据循环关系，证明

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=-1$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

通过以上证法的介绍，说明一个命题有多种证法，有简有繁，一切从实际问题出发，读者可练习证明式(2.5.3)或式(2.5.4)，而式(2.5.2)—式(2.5.4)三式间具有循环关系，因此证明了二个等式即能得第三个等式。

由式(2.5.2)表明：绝热可逆过程增加压力时，温度之变化方向取决于$(\partial V/\partial T)_p$ 之正负，因为 $C_p>0$。绝大多数物质$(\partial V/\partial T)_p>0$，故可以说：绝大多数物质在绝热可逆过程中加压时温度升高。但水是例外，因在 273 K～277 K 间的$(\partial V/\partial T)_p<0$，且 277 K 时$(\partial V/\partial T)_p=0$，这是水具有的特性。

由式(2.5.3)，由于 $\gamma>1$，$(\partial p/\partial V)_T<0$，所以，任何物质在绝热可逆膨胀过程中压力总是减小的。

由式(2.5.4)，因 $\gamma-1>0$，$(\partial V/\partial T)_p>0$，故$(\partial V/\partial T)_p<0$，即绝热可逆膨胀过程温度必降低。

在第一章中讨论过理想气体的绝热可逆过程方程，完全可从式(2.5.2)—式(2.5.4)推出，如根据式(2.5.3)，

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S=\gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=\gamma\left(\frac{-nRT}{V^2}\right)=-\gamma\frac{p}{V}$$

$$\left(\frac{\partial p}{p}\right)_S=-\gamma\left(\frac{\partial V}{V}\right)_S,\ \ln p=\ln V^{-\gamma},\ \ln(pV^{\gamma})=\text{常数}$$

$$pV^{\gamma}=K(\text{为常数})$$

显然，式(2.5.2)—式(2.5.4)对非理想体系(包括气相、凝聚态)也适用。

2.5.3 热响应函数与力学响应函数之关系

热响应函数指的是 C_p、C_V，而力学响应函数指的是 α、β、κ、κ_S，其中 α、β、κ 的定义见式(1.4.12)，κ_S 定义为绝热可逆过程之压缩系数，即

$$\kappa_S=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \tag{2.5.5}$$

可以证明，热响应函数与力学响应函数间有如下关系：

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa} \tag{2.5.6}$$

$$\kappa - \kappa_S = \frac{TV\alpha^2}{C_p} \tag{2.5.7}$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa}{\kappa_S} \tag{2.5.8}$$

式(2.5.6)证明如下：

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,p)}\Big/\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,p)}$$

$$= T\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right\}\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)^2\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = C_p - \frac{TV\alpha^2}{\kappa}$$

式(2.5.8)证明如下，根据式(2.5.3)：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

$$= -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\Big/\left[-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S\right] = \kappa/\kappa_S$$

同样，由式(2.5.6)及式(2.5.8)可求证式(2.5.7)，三个关系式是相关的。

由式(2.5.6)—式(2.5.8)看出，单个热响应函数与单个力学响应函数间不存在直接的关系，只能找出差值或比值之关系，如两个热响应函数之差或比值仅由力学响应函数决定，只要有物态方程就可求出 α、β、κ 等，而实验上 C_p 容易测定，这样便可由 $C_p - C_V$ 求算 C_V。

由式(2.5.6)—式(2.5.8)，可了解如下规律：

(1) 由于 $T>0$，$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0$，$C_p - C_V\geqslant 0$ 或 $C_p\geqslant C_V$；

(2) 当 $T\to 0$ 时，$C_p - C_V\to 0$ 但水在 273 K 时，$(\partial V/\partial T)_p = 0$。从而有 $C_p = C_V$ 的性质。

式(2.5.6)—式(2.5.8)是普遍的公式，无论对理想体系还是非理想体系、是气相还是凝聚相，只要属于均相双变量的 pVT 封闭体系均适用，故是应用十分广泛的关系式。

练习　请对理想气体、范德华气体、Berthlot 气体得出 $C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}}$ 的具体表达式。

2.5.4 Joule – Thomson 效应

1852 年，Joule 和 Thomson 设计了一个实验装置，如图 2.5.1。在一绝热管内装一多孔塞，左室为高压 p_1 气体，右室为低压 p_2 气体，缓慢推动活塞，使气体由高压室经由多孔塞到低压室，实验时改变 p_1 或 p_2，测量两室温度的改变量，由于绝热，$\Delta U = W_{体} = -p_1(0-V_1)+[-p_2(V_2-0)] = p_1V_1 - p_2V_2 = U_2 - U_1$，整理后可得

$$U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1, H_2 = H_1$$

即节流过程气体的始终态的焓相等，但节流过程不能说是恒焓过程，因为过程中气体处在非平衡态，没有确定的焓值。

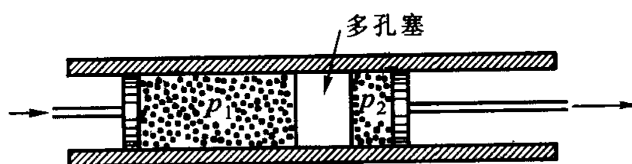


图 2.5.1 Joule – Thomson 实验

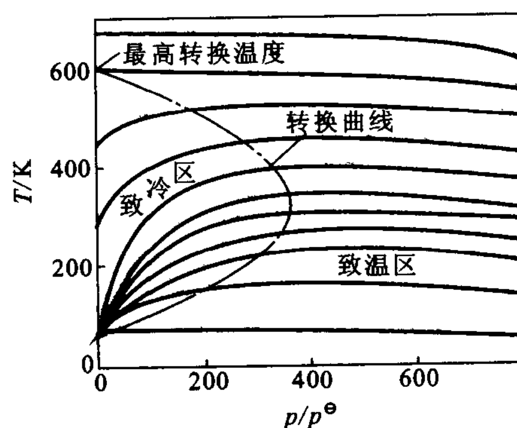


图 2.5.2 N_2 的等焓线与转换曲线

为了研究节流过程温度的改变与压力的关系，实验是这样进行：固定高压气体的压力 p_1 与温度 T_1，改变低压气体的压力 p_{2a}，实际测定节流膨胀后气体的温变 T_{2a}，然后在相同的 T_1、p_1 条件下，低压气体改为 p_{2b}，测定温度为 T_{2b}。由于 T_1、p_1 相同，则每次实验均遵守 $H_2 = H_1$，将一组数据 p_{2a}、T_{2a}、p_{2b}、T_{2b}、…作于 $T/K - p/p^{\ominus}$ 图上，得出一曲线，是等焓线，该等焓线并不是一次实验的节流过程的曲线，而是多次节流过程 T_1、p_1 相同时 T_2、p_2 之变化规律。如此

再改变高压气体的 T'_1、p'_1重复上述实验，又得另一条等焓线，结果见图 2.5.2。

由图显示，每一条等焓线均存在最高点。将各线最高点连线得一虚线，称之为转换曲线，将图分为两部分，左侧为致冷区，右侧为致温区（为什么?），今在等焓线上某一点作切线，其斜率$(\partial T/\partial p)_H$ 称为 Joule - Thomson 系数 μ_{J-T}，即

$$\mu_{J-T}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \tag{2.5.9}$$

该系数之正负表示致冷（随压力降低而温度降低）或致温（随压力降低而温度升高），而系数之大小表示致冷、致温的程度，转换曲线与温度轴的交点称为最高转换温度，始态温度高于最高转换温度则不出现致冷效应。

Joule - Thomson 系数具有什么样的关系呢？现推演如下：

$$\mu_{J-T}=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=\frac{\partial(T,H)}{\partial(p,H)}=\frac{\partial(T,H)}{\partial(T,p)}\bigg/\frac{\partial(p,H)}{\partial(T,p)}$$

$$=-\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\bigg/\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=\left\{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-V\right\}/C_p \tag{2.5.10}$$

式中$(\partial H/\partial p)_T$ 之关系转换如下：

$$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p+V\mathrm{d}p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\quad(\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p \text{ 的 Maxwell 关系})$$

则

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T+V=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

由式(2.5.10)可知，μ_{J-T}与物态方程及 C_p 有关。对于理想气体，可以证明 $\mu_{J-T}=0$，即用理想气体进行 Joule - Thomson 实验，温度不变，是一平行于横坐标的直线，这是因为理想气体的焓仅是温度的函数，焓不变则温度也不变。

对于实际气体，可由物态方程推得 μ_{J-T}，如范德华气体，可以推得（请读者练习）：

$$\mu_{J-T}=\frac{V_m}{C_{p,m}}\left[\frac{2a(V_m-b)^2-RTbV_m^2}{RTV_m^3-2a(V_m-b)^2}\right] \tag{2.5.11}$$

转换温度为

$$T=\frac{2a}{Rb}\left(1-\frac{b}{V_m}\right)^2 \tag{2.5.12}$$

由式(2.5.12)解出 V_m，代入范德华方程可得转换曲线方程：

$$\left(\frac{b^2p}{2}+\frac{3RTb}{2a}+1\right)^2-\frac{8RTb}{a}=0 \tag{2.5.13}$$

由式(2.5.13)所得转换曲线与实验结果定性上符合，定量上相差较大，这是由于状态方程的近似性造成的，不是热力学规律本身的问题。

从微观上分析，对于压力改变引起温度变化的原因在于实际气体分子间有吸引力，膨胀时必须消耗内能克服分子间引力，内能消耗引起温度下降。对于理想气体，$p_1V_1=p_2V_2$，根据 $\Delta U=p_1V_1-p_2V_2$，所以 $\Delta U=0$，温度也不变化。对于实际气体，当 $p_1V_1<p_2V_2$，则 $\Delta U<0$，节流膨胀后温度降低；当 $p_1V_1>p_2V_2$，$\Delta U>0$，节流膨胀后致温。

利用绝热膨胀和节流膨胀的致冷效应是获得低温、使气体液化的重要方法。

对于节流膨胀，要想获取强的致冷效应，最好是从图 2.5.2 中从转换曲线上的高压力处进入致冷区，直到压力降至大气压力，但一次节流效应过程毕竟降温有限(斜率不大)，办法是使节流过程反复进行，第一次冷却的气体经压缩再进行节流膨胀，直到气体液化。

2.5.5 内能、熵、焓等的方程

组成不变、只有体积功的均相体系属双变量体系，可以通过内能、熵、焓与 T、p、V 的微商关系进行积分，从而获得两个平衡态间的 ΔU、ΔS、ΔH 的普通求算公式。

关于内能和焓的微商关系，除 $(\partial U/\partial T)_V=C_V$、$(\partial H/\partial T)_p=C_p$ 外，重要的四个微商关系列于框 2.5.1，而熵的微商关系除了 $(\partial S/\partial T)_V=C_V/T$，$(\partial S/\partial T)_p=C_p/T$ 外，尚有四个重要的微商关系，列于框 2.5.2。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V+V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

框 2.5.1

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S=C_V/T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S=C_p/T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

框 2.5.2

以上二个框中的八个微商关系不难应用热力学量变换的多种方法进行推导，从框中的公式可见，等号左方均为不可直接测量的 U、S、H 等，而等号右方均可用实验测量或由物态方程经偏微商求得。

根据状态函数全微分的性质及特性函数的思想，可通过微分式及积分式求 ΔU、ΔH、ΔS 之计算公式，如：

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV=C_V dT+\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]dV \qquad (2.5.14)$$

$$\Delta U=\int_{T_1}^{T_2} C_V dT+\int_{V_1}^{V_2}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]dV \qquad (2.5.15)$$

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV=\frac{C_V}{T}dT+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \qquad (2.5.16)$$

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp=\frac{C_p}{T}dT-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \qquad (2.5.17)$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_1}^{T_2}\frac{C_V}{T}dT+\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV\\ &=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}dT-\int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp\end{aligned} \qquad (2.5.18)$$

$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp=C_p dT+\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp \qquad (2.5.19)$$

$$\Delta H=\int_{T_1}^{T_2} C_p dT+\int_{p_1}^{p_2}\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp \qquad (2.5.20)$$

式(2.5.14)—式(2.5.20)是普遍性的公式,对气、液、固的均相体系均适用,不受是否是理想体系的限制,这与第一章中所介绍的求内能、焓、熵等往往只适用理想气体不同,所以属通用性的方法。

在计算中,除了需 C_V、C_p 与 T 的关系,而且需要用 C_V、C_p 与 p、V 的关系,如:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T &=\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right]_T=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]_p\\ &=\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\right\}=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p\end{aligned} \qquad (2.5.21)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \qquad (2.5.22)$$

由上二式可知,只需物态方程及一个压力下的热容就可求得任何压力下的热容。

§2.6 普遍的热力学基本方程

在化学体系中常有体系组成发生变化,如封闭体系内发生化学反应,在敞开体系,环境与体系间有物质交换。因此有必要把组成不变的封闭体系热力学基本方程推广到组成可变的体系。

现先讨论均相、组成可变、只有体积功时的体系的热力学基本方程。若体系内各物质的量为 n_1、n_2、…、n_r，根据状态公理，体系独立的变量数应为 $r+2$，由于组成不变的封闭体系的内能 U 是以 S、T 为独立变量的特性函数，对于组成可变体系，可写作

$$U=U(S,V,n_1,n_2,\cdots,n_r)$$

因为 U 是状态函数，它的全微分为

$$\mathrm{d}U=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}\mathrm{d}S+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}\mathrm{d}V+\sum\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}}\mathrm{d}n_i \qquad (2.6.1)$$

上式脚标中的 n 为 n_1、n_2、…、n_r 的简写，代表所有物质的量不变，因为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}=T,\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}=-p$$

令 $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}}=\mu_i$，则式(2.6.1)可写为

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V+\sum\mu_i\mathrm{d}n_i \qquad (2.6.2)$$

因为 $\mathrm{d}H=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p$，代入式(2.6.2)可得

$$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p+\sum\mu_i\mathrm{d}n_i \qquad (2.6.3)$$

因为 $H=H(S,p,n_1,n_2,\cdots,n_r)$，

$$\begin{aligned}\mathrm{d}H&=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n}\mathrm{d}S+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n}\mathrm{d}p+\sum\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j\neq i}}\mathrm{d}n_i\\&=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p+\sum\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j\neq i}}\mathrm{d}n_i\end{aligned}$$

由此可得

$$\mu_i=\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}}=\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j\neq i}}$$

根据以上的推导方法，可得

$$\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V+\sum\mu_i\mathrm{d}n_i \qquad (2.6.4)$$

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p+\sum\mu_i\mathrm{d}n_i \qquad (2.6.5)$$

且

$$\mu_i=\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}}=\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j\neq i}}=\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}}=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

无疑，μ_i 是一个新热力学势函数，称为物质 i 的化学势，而式(2.6.2)—式(2.6.5)称为组成可变的、只作体积功的均相体系的热力学基本方程。

对于复相体系，若各相的温度相等、各相的压力相等，只作体积功，不考虑相

与相的界面效应，则热力学基本方程可写为

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \sum_i \mu_i^k dn_i^k \tag{2.6.6}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_k \sum_i \mu_i^k dn_i^k \tag{2.6.7}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_k \sum_i \mu_i^k dn_i^k \tag{2.6.8}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_k \sum_i \mu_i^k dn_i^k \tag{2.6.9}$$

式中各热力学广度量为各相该量之加和，如 $S = \sum_k S^k$，$U = \sum_k U^k$，$V = \sum_k V_k$。

对于除体积功外还有其它功时，则均相系的热力学基本方程可写为

$$dU = TdS - pdV + \sum_i Y_i dX_i + \sum_i \mu_i dn_i \tag{2.6.10}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i Y_i dX_i + \sum_i \mu_i dn_i \tag{2.6.11}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i Y_i dX_i + \sum_i \mu_i dn_i \tag{2.6.12}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i Y_i dX_i + \sum_i \mu_i dn_i \tag{2.6.13}$$

式中 Y_i 为广义力，X_i 为广义位移。这种非体积功常见有电功、磁功、固体形变功、表面功等。

与均相封闭体系只有体积功时的热力学基本方程时一样，特性函数的思想在此也是适用的，如 G 是 T、p、n_1、n_2、…、n_r 为独立变量的特性函数，也存在 Maxwell 关系，不过又增加了与 n_i 有关的新的 Maxwell 关系式，以式(2.6.2)—式(2.6.5)为例，新加的常用关系式如：

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = -S_i \tag{2.6.14}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = V_i \tag{2.6.15}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{k\neq j}} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{k\neq i}} \tag{2.6.16}$$

其中 S_i、V_i 为偏摩尔熵及偏摩尔体积，将在§2.8介绍。

§2.7 化 学 势

在上节中,根据均相体系的状态方程式(2.6.2)—式(2.6.5)定义了一个新的热力学量 μ_i,称为物质 i 的化学势。

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{2.7.1}$$

由定义可知,μ_i 的物理意义是在恒熵恒容及除物质 i 外的其它物质的量 $n_{j\neq i}$ 都保持不变的条件下,体系中组分 i 物质的量改变 Δn_i 后,体系内能改变量 ΔU 与 Δn_i 之比在 $\Delta n_i \to 0$ 时的极限值。同样可表达成以 H、F、G 表示的三个 μ_i 的定义式的物理意义(请读者练习)。

由化学势的定义式可知,化学势是状态函数,是强度量,其绝对值不能确定,因此不同物质的化学势大小不能进行比较,化学势的 SI 单位为 $J\cdot mol^{-1}$。特别应指出,化学势总是对某物质某相态而言,绝没有所谓体系的化学势。当然,对多相体系也不能笼统地说组分 i 的化学势,如冰及水共存的体系,可有 $\mu_{H_2O}(s,T,p)$ 及 $\mu_{H_2O}(l,T,p)$,而不能笼统地说 H_2O 的化学势 $\mu_{H_2O}(T,p)$ 而不指明相态。

因此,若某均相的状态变量为 T、p、n_1、n_2、…、n_r 时,则 μ_i 是 n_1、n_2、…、n_r 的零次齐次函数,根据齐次函数的 Euler 定理,可得

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_r) = \mu_i\left(T,p,\frac{n_1}{n},\frac{n_2}{n},\cdots,\frac{n_r}{n}\right) \quad n=\sum n_i \\ &= \mu_i(T,p,x_1,x_2,\cdots,x_r) \\ &= \mu_i(T,p,x_1,x_2,\cdots,x_{r-1})\end{aligned} \tag{2.7.2}$$

即 μ_i 是 T、p、x_1、x_2、…、x_{r-1}($\sum x_i = 1$)的函数。

化学势与温度、压力的关系如下,并和 G 与 T、p 的公式相对照。

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} = -S_i \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S \tag{2.7.3}$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right]_{p,n} = -\frac{H_i}{T^2} \qquad \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_{p,n} = -\frac{H}{T^2} \tag{2.7.4}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = V_i \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V \tag{2.7.5}$$

公式推导如下：

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}\right]_{p,n} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}\right]_{T,p,n_{j\neq i}}$$

$$= -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = -S_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}\right]_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}\right]_{T,p,n_{j\neq i}}$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = V_i$$

式(2.7.4)推导方法与上式相同。从式(2.7.3)—式(2.7.5)可看出，凡是原式中的 G 用 i 组分的化学势 μ_i 代替，则其它广度量 S、H、V 也用其偏摩尔量(请参考§2.8) S_i、H_i、V_i 代替。

化学势是一个极为重要的势函数，它在相平衡、化学平衡等讨论中应用极为频繁，可以毫不过分地说，化学势是热力学原理引向化学领域起桥梁作用的热力学函数，因此对其概念及运算方法要正确地掌握。

§2.8　偏摩尔量及其性质

在上二节中多处提及偏摩尔熵、偏摩尔体积、偏摩尔焓等，这是一种什么样的物理量呢？先看一个实验。

在 298 K、10^5 Pa 时，将 50 g 乙醇(63.35 cm^3)与 50 g 水(50.20 cm^3)相混合，混合前总体积为 113.55 cm^3，混合后体积仅为 109.43 cm^3，体积差 4.12 cm^3。这种现象不仅表现在体积这个性质上，在其它热力学广度量上也发生，这个事实反映了每一种物质对所形成的混合物热力学量与单独存在(纯组分)时不同。实验证明，其差别随组成而变，而且气、液、固混合物各种热力学性质均存在这种现象。因此，在研究多组分体系性质时，不能用纯物质的摩尔性质代用，必需用一个混合物体系的新的某种摩尔量——偏摩尔量。

偏摩尔量的定义：外参量仅为体积的一个均相多组分体系，r 种物质的量为 n_1、n_2、…、n_r，体系任一广度量 $L = L(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_r)$ 是关于 n_1、n_2、…、n_r 的一次齐函数，根据齐次函数的 Euler 定理则有

$$L = \sum_{i=1}^{r} n_i \left(\frac{\partial L}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{2.8.1}$$

将$\left(\frac{\partial L}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$称为物质 i 在状态 T、p、n_1、n_2、…、n_r 时的广度量 L 的偏摩尔量，记作 L_i。

$$L_i=\left(\frac{\partial L}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{2.8.2}$$

其物理意义是：在恒温恒压下，除 i 物质的量以外其它物质的量均保持不变的条件下，i 物质的量改变 Δn_i 引起体系广度量 L 的改变量 ΔL 与 Δn_i 的比在 $\Delta n_i\to 0$ 时的极限值，或可理解为恒温恒压下，除物质 i 外的其它物质的量保持不变时，在充分大的体系中加入 1 mol 物质 i 所引起体系广度量 L 的改变值。

由上定义可知偏摩尔量的性质：是状态函数，是强度量，总是指某组分 i 在某一相态的偏摩尔量，更要注意不存在体系的偏摩尔量。

与化学势概念对比，化学势 μ_i 有四个等价的定义，如式(2.7.1)，μ_i 既是 U 以 S、V、$n_{j\neq i}$为恒定时对 n_i 的偏微商，也是 H 以 S、p、$n_{j\neq i}$恒定时对 n_i 的偏微商……。μ_i 与 L_i 只有在 L 为 G 时表述定义时是一致的，即 G 在 T、p、$n_{j\neq i}$恒定时对 n_i 偏微商，既是偏摩尔 Gibbs 自由能，又是化学势。偏摩尔量与化学势的不同还有，凡是广度量 L 均有偏摩尔量 L_i，如 V、C_p、C_V，而化学势仅以 U、H、F、G 来定义。

根据式(2.8.1)及式(2.8.2)，可写成

$$L=\sum_{i=1}^{r} n_iL_i \tag{2.8.3}$$

式(2.8.3)是偏摩尔量的集合公式，文字表述为“均相体系的广度量 L 等于各物质的量 n_i 与相应的偏摩尔量 L_i 乘积的加和”。如果以 L_i^* 表示纯 i 组分的摩尔量，一般在混合物为非理想体系时，$L\neq\sum n_iL_i^*$。

2.8.1 偏摩尔量微商相关性

利用偏摩尔量是零次齐次函数的性质，可得偏摩尔量微商相关性公式。

$$\sum_{i=1}^{r} n_j\left(\frac{\partial L_j}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{k\neq i}}=0 \tag{2.8.4}$$

根据 Euler 齐次函数定理，可得

$$\sum_{i=1}^{r} n_j\left(\frac{\partial L_i}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{k\neq j}}=0$$

式中

$$\left(\frac{\partial L_i}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{k\neq j}} = \left[\frac{\partial}{\partial n_j}\left(\frac{\partial L}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{k\neq i}}\right]_{T,p,n_{k\neq j}}$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial L}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{k\neq j}}\right]_{T,p,n_{k\neq i}}$$

$$= \left(\frac{\partial L_j}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{k\neq i}}$$

由此即得式(2.8.4)。

将式(2.8.4)应用于二组分均相体系，可得相关性公式为

$$n_1\left(\frac{\partial L_1}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} + n_2\left(\frac{\partial L_2}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} = 0 \qquad (2.8.5)$$

也可写作：

$$x_1\left(\frac{\partial L_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} + x_2\left(\frac{\partial L_2}{\partial x_1}\right)_{T,p} = 0 \qquad (2.8.6)$$

$$x_1\left(\frac{\partial L_1}{\partial x_2}\right)_{T,p} + x_2\left(\frac{\partial L_2}{\partial x_2}\right)_{T,p} = 0$$

式(2.8.5)—式(2.8.6)说明二组分体系中两个组分的偏摩尔量的微商是反号或同时为零，图2.8.1及图2.8.2是偏摩尔体积及偏摩尔热容对x_2之变化曲线，

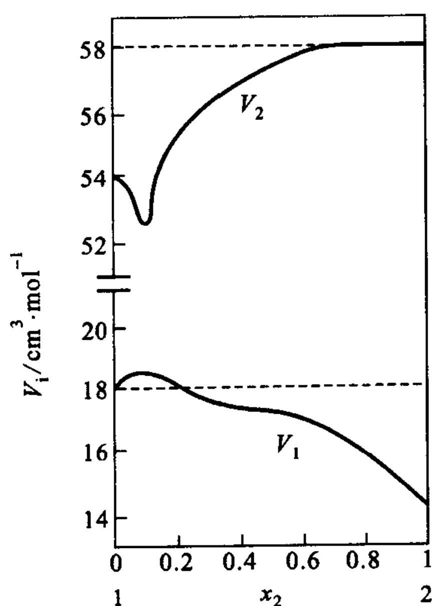


图 2.8.1　293 K、$p^{\ominus}$下，水(1)和乙醇(2)的 V_1 与 x_2 的关系

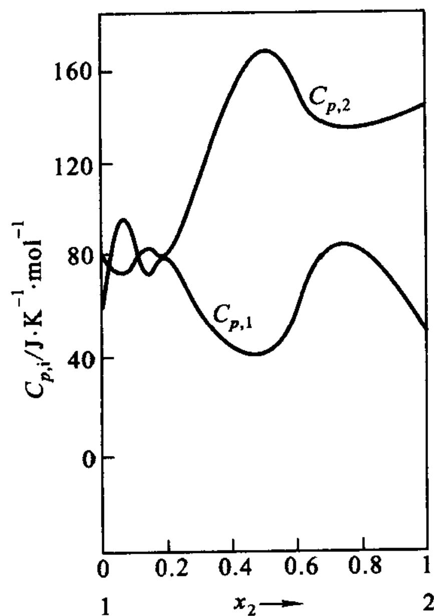


图 2.8.2　水(1)和硫酸(2)的 $C_{p,i}$与 x_2 的关系

其曲线之斜率正好是偏摩尔量微商相关性正确性的最有力的证明,由图可知偏摩尔量可正可负。

2.8.2 偏摩尔量测定方法

化学问题研究的对象常常是混合体系,因此偏摩尔量是个基本的物理量,用实验方法测定的原理主要是根据偏摩尔量的定义、集合公式及偏微商相关性,具体方法如下。

一、解析法:在定温定压下,固定物质 1 的物质的量 n_1,改变物质 2 的物质的量 n_2,实验测定相应的广度量如体积 V,根据 $V-n_2$ 数据作曲线或拟合成解析式,从直线上某一点作切线的斜率或从 $V=V(n_2)$ 求微商即得 V_2。

例如,298 K、$p^{\ominus}$下固定溶剂水的量($V_1=1000\ \mathrm{cm}^3$, $n_1=55.344$ mol),以不同的物质的量的溶质(NaCl)n_2 溶于其中,测定体积,根据实验数据拟合成方程式为

$$V=\{1001.38+16.6253(n_2/\mathrm{mol})+1.7738(n_2/\mathrm{mol})^{3/2}+0.1194(n_2/\mathrm{mol})^2\}\mathrm{cm}^3$$

根据偏摩尔体积的定义式,可得 V_2 与 n_2 之关系:

$$V_2=\left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}=\{16.6253+2.6607(n_2/\mathrm{mol})^{1/2}+0.2388(n_2/\mathrm{mol})\}\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1} \tag{1}$$

又根据集合公式,可得 V_1 与 n_2 之关系式:

$$\begin{aligned}V_1&=\frac{1}{n_1}(V-n_2V_2)\\&=\{18.094-0.016\,03(n_2/\mathrm{mol})^{3/2}-0.002\,157(n_2/\mathrm{mol})^2\}\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}\end{aligned} \tag{2}$$

由(1)式及(2)式可以求各个浓度时的 V_1 及 V_2。

解析式中不一定以总量 L 表示,有时采用体系的摩尔量 L_m 来表示,即

$$L_\mathrm{m}(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_r)=\frac{L}{\sum\limits_i n_i}=L_\mathrm{m}\qquad L=\left(\sum_i n_i\right)L_\mathrm{m}$$

故

$$L_i=\left(\frac{\partial L}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}=L_\mathrm{m}+(\sum n_i)\left(\frac{\partial L_\mathrm{m}}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{2.8.7}$$

式(2.8.7)中 L_m 可从实验求得,$(\partial L_\mathrm{m}/\partial n_i)_{T,p,n_{j\neq i}}$ 可从解析式求得,因此 L_i 可

由式(2.8.10)解得。

二、截距法：仍以二组分体系的偏摩尔体积为例。

根据偏摩尔量集合公式　$V = n_1 V_1 + n_2 V_2$，可得

$$V_m = \frac{V}{n_1 + n_2} = x_1 V_1 + x_2 V_2 = V_1 + (V_2 - V_1) x_2 \tag{1}$$

应用偏摩尔量微商相关性可以证明

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2}\right)_{T,p} = V_2 - V_1 \tag{2}$$

代入(1)式，经整理即得

$$V_1 = V_m - x_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2}\right)_{T,p} \tag{2.8.8}$$

$$V_2 = V_m - x_1 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)_{T,p}$$

作 $V_m - x_2$ 曲线，在某一浓度 x_2 处作曲线之切线，切线在 $x_2 = 0$ 及 $x_2 = 1$ 的纵轴上之截距即为所求的偏摩尔量 V_1 及 V_2(请读者证明上述结论)。

三、摩尔混合量法：今从摩尔混合量 $\Delta_{mix} L_m$ 代替摩尔量 L_m，以二元溶液为例。

$$\begin{aligned}
\Delta_{mix} L_m &= (n_1 L_1 + n_2 L_2) - (n_1 L_1^* + n_2 L_2^*) \\
&= n_1 (L_1 - L_1^*) + n_2 (L_2 - L_2^*)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{mix} L_m &= \frac{\Delta_{mix} L}{n_1 + n_2} \\
&= (1 - x_2)(L_1 - L_1^*) + x_2 (L_2 - L_2^*) \\
&= (L_1 - L_1^*) - x_2 [(L_1 - L_1^*) - (L_2 - L_2^*)] \qquad (2.8.9)
\end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{mix} L_m}{\partial x_2}\right)_{T,p} = (L_2 - L_2^*) - (L_1 - L_1^*)$$

$$L_1 - L_1^* = \Delta_{mix} L_m - x_2 \left(\frac{\partial \Delta_{mix} L_m}{\partial x_2}\right)_{T,p} \tag{2.8.10}$$

$$L_2 - L_2^* = \Delta_{mix} L_m + (1 - x_2) \left(\frac{\partial \Delta_{mix} L_m}{\partial x_2}\right)_{T,p} \tag{2.8.11}$$

由以上关系可知，作 $\Delta_{mix} L_m - x_2$ 图，在 x_2 处作切线，$x_2 = 0$ 及 $x_2 = 1$ 处之截距即为所求的$(L_1 - L_1^*)$、$(L_2 - L_2^*)$。此法的条件为必须已知纯态时之摩尔热力学量 L_i^*。

§2.9 Gibbs - Duhem 方程

根据偏摩尔量的加和定理，均相体系的任一广度量 L(如 U、S、H、F、G、C_p 等)可写为

$$L = \sum_{i=1}^{r} n_i L_i \tag{2.9.1}$$

$$\mathrm{d}L = \sum_{i=1}^{r} (n_i \mathrm{d}L_i + L_i \mathrm{d}n_i) \tag{2.9.2}$$

因为 $L = L(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_r)$是状态函数，故

$$\mathrm{d}L = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{p,n} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_{T,n} \mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{r} L_i \mathrm{d}n_i \tag{2.9.3}$$

对比式(2.9.3 与式(2.9.2)，即得

$$-\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{p,n} \mathrm{d}T - \left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_{T,n} \mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{r} n_i \mathrm{d}L_i = 0 \tag{2.9.4}$$

令体系总的物质的量为 n，则 $L_{\mathrm{m}} = L/n$，$x_i = n_i/n$，则式(2.9.4)可写为

$$-\left(\frac{\partial L_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_{p,n} \mathrm{d}T - \left(\frac{\partial L_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_{T,n} \mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{r} x_i \mathrm{d}L_i = 0 \tag{2.9.5}$$

式(2.9.4)及式(2.9.5)称为广义的 Gibbs - Duhum 方程。

以 $L = G$ 为例，由于$(\partial G/\partial T)_{p,n} = -S$，$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V$ 代入式(2.9.4)，即得

$$S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{r} n_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \tag{2.9.6}$$

在体系恒温恒压条件下，可得

$$\sum_{i=1}^{r} n_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \tag{2.9.7}$$

式(2.9.7)常用于恒温恒压的二组分体系，可得

$$n_1 \mathrm{d}\mu_1 + n_2 \mathrm{d}\mu_2 = 0$$

或

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

Gibbs - Duhum 方程还有另外一种形式，现推导如下。

对于二组分的均相体系，根据式(2.9.6)或写为

$$SdT - Vdp + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \tag{2.9.8}$$

式中 S 和 V 分别是均相体系的总熵和总体积，n_1 和 n_2 分别是组分 1 和 2 的物质的量，今以压力、温度和一个摩尔分数 x_1 作为独立变量，将式(2.9.8)展开，可得

$$SdT - Vdp + n_1\left\{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} dx_1\right\}$$
$$+ n_2\left\{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right)_{T,p} dx_1\right\} = 0$$

由于 $(\partial \mu_1/\partial T)_{p,n} = -S_1$，$(\partial \mu_2/\partial T)_{p,n} = -S_2$，$(\partial \mu_1/\partial p)_{T,n} = V_1$，$(\partial \mu_2/\partial p)_{T,n} = V_2$，上式即可写成

$$SdT - Vdp - (n_1 S_1 + n_2 S_2)dT + (n_1 V + n_2 V_2)dp$$
$$+ \left\{n_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} + n_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right)_{T,p}\right\} dx_1 = 0 \tag{2.9.9}$$

根据偏摩尔量集合公式，$S = n_1 S_1 + n_2 S_2$，$V = n_1 V_1 + n_2 V_2$，于是上式第一项与第三项、第二项与第四项相消，且 dx_1 是任意的，于是可得

$$n_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} + n_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right)_{T,p} = 0 \tag{2.9.10}$$

或者写作

$$x_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} + x_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right)_{T,p} = 0 \tag{2.9.11}$$

根据类似的推导方法，可以推得

$$\sum n_i\left(\frac{\partial L_i}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{k\neq j}} = 0 \tag{2.9.12}$$

Gibbs - Duhum 方程最显明的特点是：方程中所有的改变量都是强度量，而系数全都是广度量，Gibbs - Duhum 方程的建立，表明 $r+2$ 个强度量中只有 $r+1$ 个是独立的。以 $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$ 为例，在恒温恒压下，若体系中 μ_1 增加，则 μ_2 必减少，因此 Gibbs - Duhum 方程表明了温度、压力和化学势同时发生变

化之间所存在的关系。

当然,Gibbs - Duhum 方程也指明了用最少数目的实验数据来估计多组分均相体系的热力学性质,简化了多组分均相体系的描述,并能用来检验实验结果的合理性。

Gibbs - Duhum 方程应用很广,特别是应用在研究均相多组分体系各种性质变化的规律,很有指导意义。

§2.10 平衡态的稳定性

稳定性在许多学科中是极为重要的问题,在化学中也是如此。过冷液体在没有干扰因素时能在相对长的时间内存在而不凝结成固体。氢氧混合气可持续几个世纪没有可觉察的变化,能否就说它们是稳定的呢?这里必须把从热力学第二定律所揭示出的平衡态所以能维持稳定的根源,转换为在各种宏观约束体系应用相应的热力学势函数判断或检验平衡稳定性的准则。

关于稳定性,可以认为是指在一定条件下事物有永久不变性,也就是说即使该事物受到某些干扰偏离平衡态时,事物将能依靠内在的特定作用再回到原来的状态,即稳定性是在有干扰情况下状态的保持性。前已提及,氢和氧气纵然能放置几个世纪而未见变化,并不能说明它们有永久不变性,因为一当给予某种干扰如插入烧红的铁丝就瞬间完成反应而生成水,而其反应产物液体水在 $p^{\ominus}$、298 K 时才具有稳定性。

平衡态的稳定性是指体系的宏观约束固定时,它能永远停留在该状态。而且,体系不受约束的宏观参量在由于外界对体系的扰动(微小的或有限的)或体系自身的涨落使其偏离平衡值后,它们能自动地恢复到原来的平衡态,而不会因此转移或演变到其它新的状态。

关于平衡稳定性的问题需要研究:平衡态稳定性的热力学判据,平衡条件,平衡稳定条件及 Le Chatelier 原理。

2.10.1 平衡态稳定性的热力学判据

关于平衡态稳定性的热力学判据,在第一章及本章曾讨论过,那就是孤立体系的熵增加原理、等温等容宏观约束条件下的 Helmholtz 自由能减少原理及等温等压宏观约束条件下的 Gibbs 自由能减少原理。也就是说,可以根据不同的宏观约束类型选用不同的热力学势函数:熵、Helmholtz 自由能、Gibbs 自由能作为判据,当然也可选择其它热力学势函数,一切以方便为准。

1. 平衡态稳定的熵判据

一切过程可区分为三类：自然的、不自然的及可逆过程，自然过程即为不可逆过程，方向与自然过程相反的过程即为不自然过程，介乎二者之间的极限过程是可逆过程。一个自然过程发生后其限度即趋向平衡态，而体系如处于平衡态，则其中任何过程一定是可逆的。根据熵增加原理，隔离体系进行不可逆过程熵总是增加的，当熵增至极大，体系达到平衡态，所以隔离体系最终的状态是熵为极大的平衡态。但是，隔离体系能呈现多个不同极大熵的平衡态，其中最大的极大熵（严格极大）的态为稳定平衡态，而其它较小的极大熵的态称为亚稳平衡态，如过热蒸气、过冷液体、亚稳平衡对小的涨落或小的扰动是稳定的，而对有限大的扰动是不稳定的，并将变成稳定平衡态，由此可以得到一个平衡稳定的基本判据——熵判据：

"对于隔离体系，熵为严格极大的态是体系的稳定平衡态"。

隔离体系的标志是 $dU=0$，$dW=0$ 如对 pVT 系统，只有外参量体积 V，即 $dV=0$。

若体系已达平衡态 A，其熵值为 S，在 U、V 固定的条件下，偏离平衡态 A 的任一状态 B 的熵为 S'，则 $S>S'$，则可写作

$$(\Delta S)_{U,V}<0 \tag{2.10.1}$$

如果 A 态是稳定平衡态，应为严格极大，即

$$(\delta S)_{U,V}=0,(\delta^2 S)_{U,V}<0 \tag{2.10.2}$$

根据熵增加原理，也可把式(2.10.1)写作

$$(\Delta S)_{U,V}\leqslant 0 \tag{2.10.3}$$

其中等式当作平衡条件，不等式当作稳定条件。

2. 平衡态稳定的自由能判据

根据熵判据的相同方法，可以得到如下的平衡稳定的 Helmholtz 自由能判据和 Gibbs 自由能判据：

"等温等容只有体积为外参量的封闭体系，Helmholtz 自由能为严格极小的态为稳定平衡态。"可表示为

$$(\Delta F)_{T,V}\geqslant 0 \tag{2.10.4}$$

$$(\delta F)_{T,V}=0 \text{ 及 } (\delta^2 F)_{T,V}>0 \tag{2.10.5}$$

"等温等压只有体积为外参量的封闭体系，Gibbs 自由能为严格极小的态是体系的稳定平衡态。"可表示为

$$(\Delta G)_{T,p}\geqslant 0 \tag{2.10.6}$$

$$(\delta G)_{T,p}=0 \text{ 及 } (\delta^2 G)_{T,p}>0 \tag{2.10.7}$$

应该指出,作为平衡态稳定性判据的热力学势函数不仅有 S、F、G,如内能 U 也是一种。事实上,$(\Delta U)_{S,V}\geqslant 0$ 与 $(\Delta S)_{U,V}\leqslant 0$ 是等价的,无论应用何种判据,重要的是要注意条件,即括号外面的热力学变量(宏观约束条件)。

2.10.2 平衡条件

以上讨论的平衡态稳定性判据是总的原理,如何根据具体的平衡提出具体的判据就十分必要,现从 pVT 系统且无化学反应的体系来分析。关于化学反应平衡条件将在化学平衡一章中介绍。

$1,2,\cdots,r$	$1,2,\cdots,r$
$n_1^\alpha, n_2^\alpha,\cdots,n_r^\alpha$	$n_1^\beta, n_2^\beta,\cdots,n_r^\beta$
$\mu_1^\alpha, \mu_2^\alpha,\cdots,\mu_r^\alpha$	$\mu_1^\beta, \mu_2^\beta,\cdots,\mu_r^\beta$
$T^\alpha, p^\alpha, V^\alpha, S^\alpha, U^\alpha$	$T^\beta, p^\beta, V^\beta, S^\beta, U^\beta$

设有一 pVT 系统,只有外参量 V,将该系统分为 α、β 两部分,可以认为 α 是体系及 β 是环境,构成的隔离体系(见图),内能 U、体积 V、物质的量 n 都不变,它们应满足下列关系:

$$U^\alpha + U^\beta = U, \quad V^\alpha + V^\beta = V$$

$$n_1{}^\alpha + n_1{}^\beta = n_1, n_2{}^\alpha + n_2{}^\beta = n_2$$

$$S = S^\alpha(U^\alpha, V^\alpha, n_1{}^\alpha, n_2{}^\alpha) + S^\beta(U^\beta, V^\beta, n_1{}^\beta, n_2{}^\beta)$$

当隔离体系内的某种扰动或涨落发生偏离平衡的变化,根据约束条件可得:

$$\Delta U = \Delta U^\alpha + \Delta U^\beta = 0 \tag{2.10.8}$$

$$\Delta V = \Delta V^\alpha + \Delta V^\beta = 0 \tag{2.10.9}$$

$$\Delta n_1 = \Delta n_1^\alpha + \Delta n_1^\beta = 0 \tag{2.10.10}$$

$$\Delta n_2 = \Delta n_2^\alpha + \Delta n_2^\beta = 0 \tag{2.10.11}$$

根据平衡态稳定的熵判据,平衡态熵为极大,将 ΔS 按 Taylor 级数展开,取 $\delta S=0$,$\delta^2 S<0$,高级项忽略不计,则就可保证 $\Delta S<0$,即

$$\Delta S = \Delta S^\alpha + \Delta S^\beta = (\delta S^\alpha + \delta S^\beta) + \frac{1}{2!}(\delta^2 S^\alpha + \delta^2 S^\beta) + \cdots < 0$$

$$\delta S = \left\{\left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial U^\alpha}\right)_{V^\alpha, n^\alpha}\Delta U^\alpha + \left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial V^\alpha}\right)_{U^\alpha, n^\alpha}\Delta V^\alpha + \left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial n_1^\alpha}\right)_{U^\alpha, V^\alpha, n_2^\alpha}\Delta n_1^\alpha\right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial S^\alpha}{\partial n_2^\alpha}\right)_{U^\alpha, V^\alpha, n_2^\alpha}\Delta n_2^\alpha\right\} + \left\{\left(\frac{\partial S^\beta}{\partial U^\beta}\right)_{V^\beta, n^\beta}\Delta U^\beta + \left(\frac{\partial S^\beta}{\partial V^\beta}\right)_{U^\beta, n^\beta}\Delta V^\beta\right.$$

$$+\left(\frac{\partial S^{\beta}}{\partial n_1^{\beta}}\right)_{U^{\beta},V^{\beta},n_2^{\beta}}\Delta n_1^{\beta}+\left(\frac{\partial S^{\beta}}{\partial n_2^{\beta}}\right)_{U^{\beta},V^{\beta},n_1^{\beta}}\Delta n_2^{\beta}\Bigg\}=0 \qquad (2.10.12)$$

由于$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n}=\frac{1}{T}$，$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n}=\frac{p}{T}$，$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U,V,n_{j\neq i}}=-\frac{\mu_i}{T}$，代入式(2.10.12)可得：

$$\delta S=\left(\frac{1}{T^{\alpha}}-\frac{1}{T^{\beta}}\right)\Delta U^{\alpha}+\left(\frac{p^{\alpha}}{T^{\alpha}}-\frac{p^{\beta}}{T^{\beta}}\right)\Delta V^{\alpha}+\left(\frac{\mu_1^{\beta}}{T^{\beta}}-\frac{\mu_1^{\alpha}}{T^{\alpha}}\right)\Delta n_1^{\alpha}+\left(\frac{\mu_2^{\beta}}{T^{\beta}}-\frac{\mu_2^{\alpha}}{T^{\alpha}}\right)\Delta n_2^{\alpha} \qquad (2.10.13)$$

由于U^{α}、V^{α}、n_1^{α}、n_2^{α}为独立变量，ΔU^{α}、ΔV^{α}、Δn_1^{α}、Δn_2^{α}，可任意取值，可正可负，由极值条件$\Delta S=0$，式(2.10.13)中ΔU^{α}、ΔV^{α}、Δn_1^{α}、Δn_2^{α}前的系数必须为零，即得平衡条件：

$T^{\alpha}=T^{\beta}$　热平衡条件是各相的温度相等

$p^{\alpha}=p^{\beta}$　力学平衡条件是各相的压力相等

$\mu_1^{\alpha}=\mu_1^{\beta}$、$\mu_2^{\alpha}=\mu_2^{\beta}$ 相平衡条件是每种物质在各相的化学势相等

这些平衡条件是体系平衡的必要条件，并不能保证$(\Delta S)_{U,V,n}<0$，设体系已达热平衡和力学平衡，但化学势不等，体系不能处于平衡态，状态要发生变化，使熵增加，即有

$$\Delta S=\frac{1}{T}\{(\mu_1^{\beta}-\mu_1^{\alpha})\Delta n_1^{\alpha}+(\mu_2^{\beta}-\mu_2^{\alpha})\Delta n_2^{\beta}\}>0 \qquad (2.10.14)$$

由于T为正值，因此$(\mu_1^{\beta}-\mu_1^{\alpha})$与$\Delta n_1^{\alpha}$同号，$(\mu_2^{\beta}-\mu_2^{\alpha})$与$\Delta n_2^{\beta}$同号，意即若$(\mu_1^{\beta}-\mu_1^{\alpha})>0$即$\mu_1^{\beta}>\mu_1^{\alpha}$，而$\Delta n_1^{\alpha}>0$，$\alpha$系统中组分1的粒子数增加，粒子(1)从$\beta$相流向$\alpha$相，由此不难得出粒子从化学势高的部分流向化学势低的部分，即化学势是促使粒子流动的势，或者说化学势的负梯度是扩散的推动力。

2.10.3　平衡稳定条件

根据稳定平衡必须满足严格极值的要求，因此还必须从$(\Delta S)_{U,V,n}$的Taylor级数展开的二级项$\delta^2 S$来讨论。对于熵判据，当$\delta S=0$，要使$\Delta S<0$，则$\delta^2 S$项也必须小于零，由此可得平衡稳定条件。

要使$(\Delta S)_{U,V,n}<0$，在$\delta S=0$时，必须有$\delta^2 S<0$，在S以U、V、n为独立变量时，可将$\delta^2 S$展开

$$\delta^2 S=\sum_{k=\alpha,\beta}\left\{\Delta\left(\frac{\partial S^k}{\partial U^k}\right)_{V^k,n^k}\Delta U^k+\Delta\left(\frac{\partial S^k}{\partial V^k}\right)_{U^k,n^k}\Delta V^k+\sum_{i=1}^{r}\left(\frac{\partial S^k}{\partial n_i^k}\right)_{U^k,V^k,n_{j\neq i}^k}\Delta n_i^k\right\} \qquad (2.10.15)$$

经过推演可以得到

$$\delta^2 S = -\sum_{k=\alpha,\beta}\frac{1}{T^k}\left\{\frac{C_V^k}{T^k}(\Delta T^k)^2+\frac{1}{\kappa^k V^k}(\Delta V^k)^2+\sum\left(\frac{\partial \mu_i^k}{\partial n_j^k}\right)_{T^k,p^k,n_{l\neq j}^k}\Delta n_i^k \Delta n_j^k\right\}$$

(2.10.16)

由式 (2.10.16)，T^k、p^k、$n_i^k(i=1、2、\cdots、r)$为独立变量，因此其中 ΔT^k、Δp^k、$\Delta n_i^k(i=1、2、\cdots、r)$可独立地取任意值，可正可负，但$(\Delta T^k)^2$、$(\Delta V^k)^2$ 均可独立地大于零，要保证 $\delta^2 S<0$，只有以 α、β 两相满足式(2.10.16)条件，即

$C_V>0$　　热稳定条件

$\kappa>0$　　力学稳定条件

$\sum_{i,j=1}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{i\neq j}}\Delta n_i \Delta n_j>0$　　化学或扩散稳定条件

式(2.10.16)适用于复相体系，且每个相都应满足的平衡稳定条件。现分别对平衡稳定条件进行讨论。

(1) 均相热稳定条件：其等价形式为$(\partial S/\partial T)_{V,n}>0$，即物质量不变的体系，恒容下吸热或增熵时温度必升高。具体来说：体系与外界由于存在温差进行热相互作用时，环境温度高于体系，体系吸热使温度升高，直到与环境温度相等，稳定在新的平衡态，这对于不考虑引力场时的体系都是遵守的。对于自引力体系，将会在非平衡热力学中提到，热容是负的，即使处于热平衡的体系也会造成非热平衡。

(2) 力学稳定条件：$\kappa>0$ 等价于$(\partial V/\partial p)_{T,n}<0$，即对物质量不变的均相体系，在恒温下压缩时压力必增大，只有这样的均相体系才是稳定平衡态。

(3) 化学或扩散稳定条件：为讨论方便现以二组分体系为例，所得结论仍是普遍成立的。根据稳定条件

$$\sum_{i,j=1}^{r}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{i\neq j}}\Delta n_i \Delta n_j>0$$

可以证明，$(\partial \mu_1/\partial n_1)_{T,p,n_2}>0$，由于 μ_1、μ_2 为强度量，是关于 n_1、n_2 的零次齐函数，根据 Euler 定理

$$n_1\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2}+n_2\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_2}=0$$

$$n_1\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2}+n_2\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1}=0$$

来自热力学基本方程的 Maxwell 关系有

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2}$$

于是不难得出

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} > 0$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} = -\frac{n_1}{n_2}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} < 0$$

上述结果可总结为

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{k\neq i}} > 0 \quad (i=1,2) \tag{2.10.17}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{k\neq j}} < 0 \quad (i,j=1,2;i\neq j) \tag{2.10.18}$$

若用摩尔分数为变量，则有

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}\right)_{T,p} > 0 \quad (i=1,2) \tag{2.10.19}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}\right)_{T,p} < 0 \quad (i,j=1,2;i\neq j) \tag{2.10.20}$$

由式(2.10.17)—式(2.10.20)四式可知，在 T、p、$n_{k\neq i}$一定条件下，增加组分 i 的物质的量，组分 i 的化学势 μ_i 必增加，而组分 j 的化学势 μ_j 必减少。这对于了解由于组成不均匀时的扩散或化学反应之变化方向提供非常有用的启示。

2.10.4 Le Chatelier 原理

在化学中由于外界条件的改变引起平衡态移动是普遍的，因而平衡态移动的方向是个重要的问题，一个多世纪以来盛行的 Le Chatelier 原理是判断平衡移动的一个规律，1884 年由 Le Chatelier 总结了外界对平衡态的影响的各种例子后提出。1887 年，Braun 对原理作了一些推广，提出：

"把平衡的某一因素加以改变之后，将使平衡向抵消外来因素改变的效果的方向转移。"

这是模仿电磁学的楞茨定律而表述的，但却不如楞茨定律那样明确，并在实际应用时容易引起混淆。该原理是经验的总结，从现在来看，实际上是从经验上定性地总结出的平衡态稳定条件，即平衡态稳定性理论是 Le Chatelier 原理的热力学基础。现将该原理表述为"一个稳定平衡的均相热力学体系，当它与外界进

行热力学相互作用时,起初只允许体系的某单一热力学量改变,体系将会离开原平衡态。此时,体系中必然激发起一种热力学过程,促使体系向减弱所进行的那种热力学作用的方向转移,直到完全抵消那种作用的新平衡态为止。"该原理中所说的单一热力学量是指热力学共轭变量(T, S)、(p, V)、(μ_i, n_i)等中的一个,现在我们作具体阐述。

热稳定条件 $C_V>0$,就是体系在 n、V 固定下吸热时温度必升高。具体而言,体系与外界由于存在温差进行热相互作用时,若外界比体系的温度高,体系便吸热,从而使体系离开原平衡态,在体系内就激起一种过程,使体系朝温度升高的平衡态前进。换言之,就是向减弱热相互作用的方向转移。因为体系温度升高,减少了体系与外界温差,从而也减弱了热相互作用。这正是 Le Chatelier 原理表述的内容。

如果 $C_V<0$,即体系在 n、V 固定下吸收热量后温度反而降低,那将会引起更多的热量不断地流入体系。这样的体系将成为能量的陷阱,形成了一种火上加油不可收拾的局面。

力学稳定条件 $\kappa>0$ 或 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0$,就是体系在 n、T 固定下,体积减小而压力增大。具体而言,体系与外界由于存在压力差进行力学相互作用时,若外界比体系的压力高,外界便对体系作功(体积减小),从而使体系离开原平衡态,在体系内就会激起一种过程,使体系朝压力升高的平衡态前进,换言之,就是向减弱原来力学相互作用的方向转移。因为体系压力升高便减小了体系与外界的压力差,从而也就减弱了力学相互作用。

假若$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T>0$,即体系在 n、T 固定下,体积减少时压力也随之减小。这就更有助于压缩体积的作用,导致了无限收缩体积的局面。

化学稳定条件$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}>0$,具体而言,就是体系与外界由于物质存在化学势差进行化学相互作用(包括扩散)时,若物质在外界的化学势比体系内的化学势大时,在 T、p、$n_{j\neq i}$固定不变(体系及外界)的情况下,物质 i 将从外界流入体系。即体系的 n_i 增大,从而使体系离开原平衡态,在体系内就会激起一种过程,使体系朝着 μ_i 升高的平衡态前进。换言之,就是向减弱原来化学相互作用的方向转移。因为体系内物质 i 的化学势升高了,当然就减弱了化学相互作用。于是,稳定条件就是 Le Chatelier 原理简单而明了的一种表述。

假若$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}<0$,即体系在 T、p、$n_{j\neq i}$固定下向体系内加入物质 i,体系中物质 i 的化学势降低,这就进一步加大了化学相互作用,从而导致物质 i 便无限地从外界(自动)流入体系,这种体系将成为物质的陷阱。

应该指出，在应用 Le Chatelier 原理时需要特别谨慎。只有符合该原理的前提条件（最重要的是均相、起初是单一热力学量改变）时才可准确应用，否则就会出现错误和混乱。若存在对非平衡态或平衡态的非均相系以及平衡态均相系两个以上的变量在起初同时改变，该原理就不能作出平衡移动方向的肯定结论。Le Chatelier 原理不能解决所有热力学体系平衡移动的方向问题。100 多年来对 Le Chatelier 一直存在着争议，有一种意见持否定态度，认为不必应用这个原理。另有一种意见是企图把所有关于平衡移动问题均放在 Le Chatelier 原理之中，均冠以 Le Chatelier 原理。这两种处理方法都不全面，应该还 Le Chatelier 原理的本来面貌，明确其应用条件和解决问题的范围。

关于化学反应的 Le Chatelier 原理将在第五章中介绍。

§2.11　相　　律

描述一个体系的平衡态有多个热力学量，其中到底有几个是独立的？对于均相，前已介绍过状态公理（$f = R + W + 1$），据此可确定均相体系的热力学独立变量数。而自然界和生产实际中更多存在的是复相体系，如石油、盐湖、冶金……，在分离提纯、控制相组成时需要建立其相互关系。1876 年，Gibbs 建立了复相平衡体系的一个重要规律，指出一个复相体系热力学强度量的独立变量数目 f 与组分数 K 及相数 Φ 有关，即 $f = K - \Phi + 2$。以冰水体系而言，$\Phi = 2$，$K = 1$，故 $f = 1$，意味着温度 T、蒸气压 p 只有一个是独立可变的，于是就应尽力从理论上到实际上去探求 $T - p$ 关系（Clapeyron 方程）。尽管相律不能解决热力学强度量之具体的函数关系，但它能指明探索这种关系的方向。以下拟从介绍几个重要概念入手并证明相律。

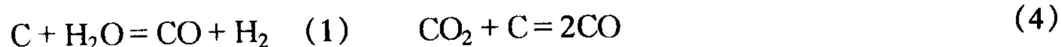
一、独立反应数

当一个复相体系存在有多个反应时，有几个是独立反应——不能自其它反应线性组合导出来的反应？为什么要找独立反应数？因为一个独立反应存在一个平衡常数 K_a，它们是反应物和生成物浓度变量（强度量）间的关系。有几个独立反应就有几个独立的平衡常数来约束浓度间变化的关系。

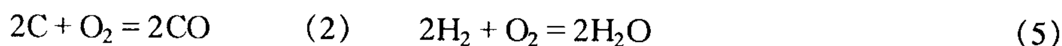
一个化学反应方程式表示物质间变化的定量关系，也就是原子数目守恒的一种表示方式，且可用代数方程来表示，独立反应就是这些方程中独立变数的数目。

例 1　水蒸气通过灼热的焦炭制氢体系，其独立反应数有几个？

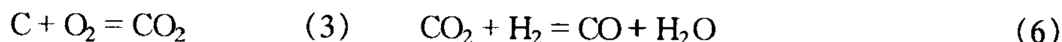
解　该体系平衡时可写出 6 个反应：



$C + H_2O = CO + H_2$　(1)　　$CO_2 + C = 2CO$　(4)



$$2C + O_2 = 2CO \quad (2) \qquad 2H_2 + O_2 = 2H_2O \quad (5)$$



$$C + O_2 = CO_2 \quad (3) \qquad CO_2 + H_2 = CO + H_2O \quad (6)$$

6 个物种是由三种原子 C、H、O 所组成，可写成三个物质的量不变的方程式：

$$\text{C}:\Delta n(\text{C}) + \Delta n(\text{CO}) + \Delta n(\text{CO}_2) = 0 \tag{7}$$

$$\text{H}:\Delta n(\text{H}_2) + \Delta n(\text{H}_2\text{O}) = 0 \tag{8}$$

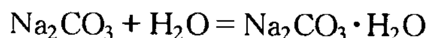
$$\text{O}:\Delta n(\text{CO}) + \Delta n(\text{CO}_2) + \Delta n(\text{H}_2\text{O}) + \Delta n(\text{O}_2) = 0 \tag{9}$$

也就是说，任何一个组分的物质的量或浓度发生变化必须受(7)、(8)、(9)三式关系之制约，因此 6 个反应只有 3 个是独立的，可选出其中 3 个反应，应包括 C、H、O 三种元素参与的反应(如不能只挑(2)、(3)(4))，其它反应则由该独立反应线性组合而成(请读者练习)。

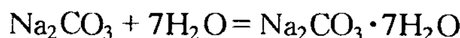
由上可知，独立反应数是反应物种数与构成上述反应化合物之基本单元数(或原子种类数)之差。

例 2 Na_2CO_3 与 H_2O 可生成三种水合物：$Na_2CO_3 \cdot H_2O$、$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$、$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$，独立反应为几个？

解 可写出的反应有



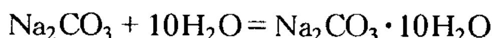
$$Na_2CO_3 + H_2O = Na_2CO_3 \cdot H_2O$$



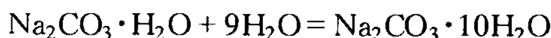
$$Na_2CO_3 + 7H_2O = Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$$



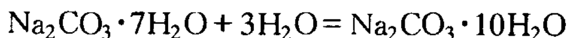
$$Na_2CO_3 \cdot H_2O + 6H_2O = Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$$



$$Na_2CO_3 + 10H_2O = Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$$



$$Na_2CO_3 \cdot H_2O + 9H_2O = Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$$



$$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O + 3H_2O = Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$$

由上可见，所有反应中 Na_2CO_3(A)及 H_2O(B)是作为基本单元参加反应，相当于上例中的原子，因此该反应体系是 5 个物种，2 个基本单元，即 $5 - 2 = 3$ 个独立反应。由此可见，确定独立反应数为：

独立反应数 R = 物种数 S − 构成物种基本单元数 N

例如，NH_3、HCl、NH_4Cl 体系的独立反应数为几？如果把 NH_4Cl 当成由 NH_3 及 HCl 组成，则独立反应数 $R = 3 - 2 = 1$。

二、独立组分数

体系中的组分有的仅在一个相中存在，用一个浓度项(或分压)就可表示，有的组分同时在多个相中存在，每一相中均有其浓度，浓度是强度量，它们间有无关系呢？有二种情况必须引起注意。

一是化学反应平衡常数是联系组分间浓度(活度)的关系式，如合成氨，$K_p^\ominus = [(p_{NH_3}/p^\ominus)^2/(p_{N_2}/p^\ominus)(p_{H_2}/p^\ominus)^3]$，即达到平衡时不是 p_{H_2}、p_{N_2}、p_{NH_3} 三个

压力可独立改变的，三者之间受平衡常数关系式的制约，即至多只有二个压力能自由变动，此即前述求独立反应数的目的。

二是同一相中浓度间之关系，如纯氨分解，$2NH_3 \rightarrow 3H_2 + N_2$，气相中氢与氮之分压比始终保持 $p_{H_2}/p_{N_2}=3$ 之关系，如果加上平衡常数之关系，三个分压只有一个可独立改变，受二个关系式之制约。又如氯化钠的不饱和水溶液，尽管有5个物种 H_2O、H^+、OH^-、Na^+、Cl^-，但由于存在一个平衡常数 $K_w=[H^+][OH^-]$，还存在二个浓度限制条件 $[H^+]=[OH^-]$ 及溶液电中性对浓度的限制 $[H^+]+[Na^+]=[OH^-]+[Cl^-]$，因此只有2个浓度可独立改变。

由上不难得出，体系的组分数 K 是足以表示平衡体系中各相的组成所需要的最少的独立物种数，有人用更简洁的语言表示为组分是可以任意改变其数量的物质，如用符号来表示为

$$K = S - R - R' \tag{2.11.1}$$

式中 S 为体系中所含的、能单独存在的纯化学物种数，R 为体系中独立的化学反应的总数目，R' 为(存在于同一相内)独立的浓度限制关系数目。

三、Gibbs 相律的推导

对于复相体系，体系的自由度 f 是它的独立可变的热力学强度变量(温度、压力、浓度)的数目，它们在有限范围内可任意改变，而不消失任何旧相和产生任何新相。或者说，自由度是在保持相的数目和形态不发生变化的条件下，独立可变的热力学强度变量的数目。因此，

自由度 f = 体系热力学强度变量的总数目 − 体系热力学强度变量之间独立关系式的总数目

设复相平衡体系包括 S 个物种、Φ 个相，且设每个相中都存在 S 种物质，每个相的状态由热力学变量 T^{ϕ}、p^{ϕ}、x_1^{ϕ}、x_2^{ϕ}、…、x_{S-1}^{ϕ} 共 $(S+1)$ 个来描述，因此复相平衡体系的热力学变量总数为

$$(S+1)\Phi$$

根据平衡条件，在不考虑化学反应时，各相的热力学强度变量间存在下列关系：

热平衡条件	$T^1 = T^2 = \cdots = T^{\Phi}$	$(\Phi-1)$个关系式
力学平衡条件	$p^1 = p^2 = \cdots = p^{\Phi}$	$(\Phi-1)$个关系式
相平衡条件	$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \cdots = \mu_1^{\Phi}$	$(\Phi-1)$个关系式
	$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \cdots = \mu_2^{\Phi}$	$(\Phi-1)$个关系式
	$\vdots \quad \vdots \quad \vdots$	$\vdots$
	$\mu_S^1 = \mu_S^2 = \cdots = \mu_S^{\Phi}$	$(\Phi-1)$个关系式

除了这$(\Phi-1)(S+2)$个限制外，尚有二类限制条件。

(1) 化学平衡

每有 R 个独立化学反应，就存在 R 个以平衡常数为联系的浓度(活度)之间关系。

(2) 同一相中的浓度限制条件 R'

考虑到化学平衡和同一相中浓度限制条件，热力学变量间的独立关系式的总数为

$$(\Phi-1)(S+2)+R+R'$$

根据自由度 f 的定义，可得

$$\begin{aligned} f&=(S+1)\Phi-\{(S+2)(\Phi-1)+R+R'\} \\ f&=(S-R-R')-\Phi+2=K-\Phi+2 \\ K&=S-R-R' \end{aligned} \tag{2.11.2}$$

以上推导尚有三点需要说明：

(1) 推导时曾假定每个相均存在 S 种物质，这并不是必要的，因为某一相中少一种物质，则热力学变量 X 便少一个，而热力学变量的限制条件 $\mu_i^\alpha=\mu_i^\beta$ 也将少一个，故不影响所得结论。

(2) 体系每一个相在推导时仅有热力学强度量 T、p、x_i，即不考虑重力场、电磁场、表面相等，且固体也当作各向同性的，如要考虑上述情况，则相律形式要调整。

(3) 即使在 pVT 系统，推导时认为各相间无任何限制，即达到了热平衡、力学平衡和相平衡，但是若相与相间存在绝热壁、刚性壁或半透膜隔开时，由于减少了限制条件，自由度增加了。因此，相律的普通形式应为

$$f=K-\Phi+n \tag{2.11.3}$$

四、相律的若干应用

相律是相平衡时的普通规律，应用非常广泛，在理论上和生产实践中都有很强的指导作用，如确定自由度、最大自由度、最多可能共存的相数等。现举例说明。

(1) $CaCO_3$ 分解反应体系



$$CaCO_3(s)=CaO(s)+CO_2(g)$$

由纯 $CaCO_3$ 分解，尽管 CaO 与 CO_2 的物质量相等，但由于不在同一相中，故不属浓度限制条件，即 $R'=0$。

存在一个反应，$R=1$，有三个物种，$S=3$，故组分数为

$$K = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$$

该体系是二组分体系，意即只要有二个浓度（或物质的量）就可把体系的组成描述清楚。根据相律，

$$f = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi \quad (1)$$

当 $\Phi = 3$ 时，$f = 1$，意即 T、p 只有一个是独立可变的，设改变温度 T，在保持三相同时存在时，p 就一定。

当压力固定时，相律就变成

$$f = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi \quad (2)$$

如 $f = 0$，$\Phi = 3$，这就是最大共存相数，$f = 0$ 意味着没有一个热力学强度量可自由变动，当 $p = p^{\ominus}$ 时，体系温度就是 $CaCO_3$ 的分解温度。

(2) KCl 与 $NaNO_3$ 溶于水形成的平衡体系

从分子层次上考虑，存在一化学反应：$NaNO_3 + KCl = NaCl + KNO_3$，而生成物的量或浓度[NaCl]:[$KNO_3$] = 1:1，故 $K = S - R - R' = 5 - 1 - 1 = 3$，属于三组分体系。

从离子层次上分析：存在的物种有 H_2O、H^+、OH^-、Na^+、K^+、NO_3^-、Cl^- 共 7 种，有一化学反应 $H_2O = H^+ + OH^-$，浓度限制条件 $R' = 3$，它们是 $[H^+] = [OH^-]$，$[K^+] = [Cl^-]$，$[Na^+] = [NO_3^-]$，当然有一溶液电中性的要求，即 $[H^+] + [Na^+] + [K^+] = [OH^-] + [Cl^-] + [NO_3^-]$，但不是独立的，它是三个浓度等式相加而得，由此可得 $K = S - R - R' = 7 - 1 - 3 = 3$，仍是三组分体系，故不论从分子还是从离子层次上结论应是一致的。相律为 $f = 3 - \Phi + 1 = 4 - \Phi$，有以下几种情况：

(i) $\Phi = 1$（溶液），$f = 3$，可为 T 及 c_{NaNO_3}、c_{KCl}，此时实际上是 $NaNO_3$、KCl 的不饱和溶液。

(ii) $\Phi = 2$，设为溶液及 KCl(s)，$f = 2$，可为 T 及 c_{NaNO_3}，此时 c_{KCl} 为饱和溶液的浓度，且随温度而变化，若为溶液及 $NaNO_3$(s)，也是相似的结论。

(iii) $\Phi = 3$，设为溶液、KCl(s)、$NaNO_3$(s)，此时 $f = 1$，即保持三相并存时温度可在有限范围内变化。

(iv) $\Phi = 4$，设为溶液、KCl(s)、$NaNO_3$(s)、H_2O(s)，$f = 0$，即热力学强度量温度、压力、浓度无一可自由变动。

参考资料及课外阅读资料

1. Tykodi R J. Spontaneity, accessibility, irreversibility. Useful work: the availability function, The Helmholtz Function and Gibbs Function. J Chem Educ, 1995,

72:103

2. Noyes R M. Application of the Gibbs function to Chemical Systems and Subsystems. J Chem Educ, 1996, 73:404

3. Wood S E, Battins R. The Gibbs funtions controversy. J Chem Educ, 1996, 73:408

4. Estevez G A, Yang K and Dasgupta B B. Thermodynamic partial derivatives and experimentally measuraible quantities. J Chem Educ, 1989, 66:890

5. 苏文煅.热力学基本关系式的建立及其应用.化学通报,1985,3:47

6. 贾世忠,王存孝.高地等"关于'注意热力学公式应用条件和导出条件的一致性'的来稿摘登".大学化学,1988,3(6):50.

7. 吴金添,苏文煅.热力学函数偏微商的求导规则。化学通报,1994,11:53

8. 董玉琳.化学热力学证明题的一题多解.大学化学,1986,1(2):51

9. 赵善成.相律中有关独立组分的若干问题.物理化学教学文集第一集.北京:高等教育出版社,1986

10. 崔志娱,李竞庆.杜亥姆定理及其应用——确定平衡物系的独立变量数.化学通报,1988,5:44

习　题

1. 1 mol O_2 理想气体,分别经下列过程从 300 K、$10p^\ominus$ 变到 $p^\ominus$。

(1) 绝热向真空膨胀;

(2) 绝热可逆膨胀;

(3) 等温可逆膨胀。

试分别求算各过程的 W、Q 以及 O_2 气的 ΔU_m、ΔH_m、ΔS_m、ΔF_m、ΔG_m。已知 O_2 气的 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$,$S_m^\ominus(300\ \text{K})=205.22\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。讨论上述过程能否用 Gibbs 或 Helmholtz 自由能减少原理判断其方向性?用熵增加原理呢?

过程	W/kJ	Q/kJ	ΔU_m/kJ·mol^{-1}	ΔS_m/J·K^{-1}·mol^{-1}	ΔH/kJ·mol^{-1}	ΔF_m/kJ·mol^{-1}	ΔG_m/kJ·mol^{-1}
1	0	0	0	19.14	0	−5.743	−5.743
2	−3.006	0	−3.006	0	−4.208	23.9	22.7
3	−5.743	5.743	0	19.14	0	−5.743	−5.743

2. 373 K、100 kPa 的 2 mol 液体水,等温向真空汽化为同温同压的水蒸气(设为理想气体)。已知 373 K、$p^\ominus$ 时,$\Delta_l^g H_m=40.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,$\rho=0.9798\ \text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$。

(1) 求此过程水对外界作的功 W' 及水吸的热 Q；

(2) 求水的 $\Delta_l^g U_m^\ominus(373\ K)$、$\Delta_l^g S_m^\ominus(373\ K)$、$\Delta_l^g G_m^\ominus(373\ K)$；

(3) 体系水的环境必须有哪些物质，请求环境的熵变及内能变；

(4) 请应用熵增加原理判断该过程是否为不可逆过程？应用 Helmholtz 自由能或 Gibbs 自由能减少原理能否判断？[(1) $W'=0, Q=75.0$ kJ；(2) 37.5 $kJ\cdot mol^{-1}$，108.6 $J\cdot K^{-1}.mol^{-1}$，0；(3) $-201.1\ J\cdot K^{-1}$，-75.0 kJ]

3. 在中等压力下，物质的量为 n 的某气体物态方程为

$$pV(1-\beta p)=nRT$$

其中的 β 与气体物质的本性有关。对于氧气，$\beta=-9.28\times10^{-9}\ Pa^{-1}$。请求算 16 g 氧气在 273 K 下从 $10p^\ominus$ 到 $p^\ominus$ 时的 ΔG。[-2604 J]

4. 在 293 K 下，将乙醇液体从 $p^\ominus$ 增加到 $25p^\ominus$，请求 ΔG_m，已知乙醇液体的物态方程为

$$V_m(p)=V_m(0)(1-\kappa p)$$

乙醇液体的 $\kappa=1.40\times10^{-9}\ Pa^{-1}$。在 293 K，$p^\ominus$ 下，乙醇液体的密度为 $0.789\ g.cm^{-3}$，$V_m(0)$ 是 $p\to0$ 时的摩尔体积，可用 $p^\ominus$ 时的摩尔体积代替。[$139.7\ J\cdot mol^{-1}$]

5. 若 $H_2(g)$ 服从状态方程 $pV_m=RT+bp$，$b=2.67\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}$。

(1) $n(H_2)=1$ mol，$T=298$ K，始压 10 $p^\ominus$ 对抗恒外压 $p^\ominus$ 等温膨胀，求体系对环境所作的功 W'；

(2) 若 $H_2(g)$ 为理想气体，如(1)中过程，求所作的功 W''，比较(1)与(2)中的结果，并阐明异同的原因；

(3) 计算过程(1)的 ΔU、ΔH、ΔS、ΔF、ΔG；

(4) 求算该气体的 C_p-C_V 值；

(5) 该气体在 Joule 实验中温度如何变化？

(6) 该气体在 Joule－Thomson 实验中温度如何变化？

(7) 该气体热容与温度无关，试导出该气体在绝热可逆过程的过程方程。

[(1) 2230 J；(2) 2230 J；(3) 0，-24.34 J，$19.14\ J\cdot K^{-1}$，-5704 J，-5728 J；(4) $8.314\ J\cdot K^{-1}$；(5) $(\partial T/\partial p)_U=0$；(6) $(\partial T/\partial p)_H<0$，升温；(7) $T(V_m-b)^{R/C_V}=$ 常数]

6. H_2 气的 $S_m^\ominus(298\ K)=130.587\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，标准摩尔等压热容 $C_{p,m}^\ominus$ 与温度 T 的关系为

$$C_{p,m}^\ominus(T)=\left\{29.08-0.84\times10^{-3}\left(\frac{T}{K}\right)+2.013\times10^{-6}\left(\frac{T}{K}\right)^2\right\}J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

(1) 求 H_2 气的 $S_m^{\ominus}(373\ K)$；

(2) 求 H_2 气的 $G_m^{\ominus}(373\ K) - G_m^{\ominus}(298\ K)$。

[(1) $137.1\ J\cdot K^{-1}$,(2) $-10.05\ kJ\cdot mol^{-1}$]

7. 将 1 mol 甲苯在正常沸点 383 K 等温等压完全汽化，请求该过程的 Q、W，并求甲苯的 ΔU_m、ΔH_m、ΔS_m、ΔF_m、ΔG_m。已知甲苯在正常沸点下的汽化热为 $361.9\ J\cdot g^{-1}$。如果甲苯向真空汽化，上述各量又为多少？

[$\Delta Q = \Delta H_m = 33.35\ kJ\cdot mol^{-1}$, $W' = 3.184\ kJ$, $\Delta U_m = 30.16\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta S_m = 87.07\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, $\Delta F_m = -3.184\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta G_m = 0$，向真空汽化：$W = 0$, $Q = \Delta U_m = 30.16\ kJ\cdot mol^{-1}$，其它同前]

8. $(C_2H_5)_2O$ 的正常沸点为 308 K，标准摩尔汽化焓 $\Delta_l^g H_m^{\ominus}(308\ K) = 25.104\ kJ\cdot mol^{-1}$. 将下图左边的体系置于 308 K 的热源中，设在等容下变为如图右边的理想混合气体。

始态		终态
$0.1\ mol (C_2H_5)_2O(l)$ $0.3957\ mol\ H_2(g)$ 308 K、$p^{\ominus}$、$10\ dm^3$	⟶	$(C_2H_5)_2O$ 与 H_2 的理想气体混合物 308 K、$10\ dm^3$

(1) 请求终态与始态的熵差；

(2) 请根据熵增加原理判断体系能否经等温等容过程由始态变到终态？应用 Helmholtz 自由能或 Gibbs 自由能减少原理能否判断？

[(1) $\Delta S = 9.283\ J\cdot K^{-1}$,(2) $\Delta S_{孤} = 1.964\ J\cdot K^{-1}$，不能用 Gibbs 自由能原理判断]

9. 汞在正常熔点 234.28 K 的 $\Delta_s^l H_m^{\ominus} = 2.367\ kJ\cdot mol^{-1}$，设液体汞和过冷液体汞的 $C_{p,m}^{\ominus} = 28.28\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，并认为它是常数，且 $S_m^{\ominus}(Hg, l, 223.15\ K) = 69.210\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。将 1 mol、223.15 K、100 kPa 的过冷液体汞，经绝热等压过程变为 234.28 K 的液体汞与固体汞的平衡体系，请求算：

(1) 1 mol 汞体系由始态到终态的焓变；

(2) 液体汞变为固体汞的量；

(3) 体系汞的熵变；

(4) 体系汞的 Gibbs 自由能变；

(5) 上述过程是否为不可逆过程？请指明你所用的判据？

[(1) 0,(2) 0.1330 mol,(3) $0.033\ J\cdot K^{-1}$,(4) $-777.68\ J$,(5) $\Delta S_{隔} > 0$]

10. 请证明下列公式：

(1) $(\partial S/\partial V)_T = \alpha/\kappa$，并求理想气体在 298 K、101.325 kPa 时之该值；

(2) 对双原子分子理想气体($C_{V,m} = 5R/2$)，证明$(\partial T/\partial p)_S = (2T/7p)$；

(3) $C_p - C_V = T\left\{\left[\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T\right]_V\right\}^2 / (\partial^2 F/\partial V^2)_T$;

(4) $C_p = \dfrac{TV\alpha^2}{\kappa - \kappa_S}$;

(5) $C_V = \dfrac{TV\alpha^2\kappa_S}{\kappa(\kappa - \kappa_S)}$。

11. 某物质气体的物态方程为

$p(V_m - b) = RT$ （b 为正的常数）

(1) 该物质气体的压缩因子 Z 在等温下随压力的增加是增大还是减小或不变呢？请通过论证说明；

(2) 该物质气体在节流过程中是致冷效应还是致温效应？

(3) 证明 $\left(\dfrac{\partial V_m}{\partial p}\right)_S = \left(-\dfrac{C_{V,m}}{C_{V,m}+R}\right)\left(\dfrac{V_m - b}{p}\right)$

[(1) 增大,(2) 致温效应]

12. 气体绝热自由膨胀是等内能过程，膨胀后温度要降低，而且随气体压力趋于零，温度降低值也趋于零(Joule 定律)，气体绝热自由膨胀过程中温度随体积变化的效应称为 Joule 效应，用 Joule 系数 λ 描述。利用 Joule 效应可以致冷(降温)。

(1) 请证明 $\lambda = \left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \dfrac{p - T(\partial p/\partial T)_V}{C_V}$;

(2) 对范德华气体得出 λ 的表达式；

(3) 范德华气体的 C_V 只是温度的函数，对双原子分子取 $C_{V,m} = 5R/2$，请得出双原子分子气体由 V_i 经绝热自由膨胀到 V_f 时温度改变公式为

$$T_f - T_i = \frac{2n^2a}{5R}\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right)$$

对于 $H_2(g)$ 与 $O_2(g)$，取 $n = 1$ mol, $V_i = 1\ dm^3$, $V_f = \infty$, $a(H_2) = 0.024\ 94\ m^6 \cdot Pa \cdot mol^{-2}$, $a(O_2) = 0.1381\ m^6 \cdot Pa \cdot mol^{-2}$，分别求出 $T_f - T_i$ 值，并加以讨论；

(4) 对比绝热可逆膨胀与节流过程这两个获得低温的方法的优缺点。

[(2) $\lambda = -a/C_V V_m^2$,(3) H_2 为 1.20 K,O_2 为 6.64 K,(4) $\mu_{J-T} \Big/ \left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_S = 1 - \dfrac{V}{T}\left(\dfrac{\partial T}{\partial T}\right)_p$]

13. 物质 B 气体遵守下列物态方程

$p(V_m - b) = RT$ （b 为正的常数）

(1) 将 1 mol 气体 B 经恒温可逆过程由 T、$V_{m,1}$ 变到 T、$V_{m,2}$，请求体系吸收的热量 Q 和对外界作的功 W'；

(2) 请证明 Joule－Thomson 系数 μ_{J-T} 及摩尔等压热容 $C_{p,\mathrm{m}}$ 都只是温度的函数，而且，$C_{p,\mathrm{m}}\mu_{J-T}=-b$；

(3) 请得出下列化学势表达式

$\mu(T,p)=\mu(T,p^{\ominus})+RT\ln(p/p^{\ominus})+b(p-p^{\ominus})$

(4) 请推导下列公式

$$S_{\mathrm{m}}(T,p)=S_{\mathrm{m}}(T,p^{\ominus})-R\ln(p/p^{\ominus})$$
$$H_{\mathrm{m}}(T,p)=H_{\mathrm{m}}(T,p^{\ominus})+b(p-p^{\ominus})$$

[(1) $Q=W'=RT\ln(p_1/p_2)$]

14. 有人认为，在绝热可逆过程中，任何物质 B 的均相 pVT 封闭系统的焓随温度增高必然增加，此结论普遍成立吗？请通过论证说明。

[不一定，视 $(\partial V/\partial T)_p$ 而定，因 $(\partial H/\partial T)_S=(C_pV/T)/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$]

15. 请证明

(a) $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{V,n}=-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}}$

(b) $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}}=H_i-TV_i\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$

16. 在 288 K、101.32 kPa 下的某一酒窖中发现有 10000 $\mathrm{dm^3}$ 的酒，其中乙醇的质量分数为 96%，今欲加水使其变为含乙醇为 56% 的酒，请求算：

(1) 应加多少升水？

(2) 能得到多少升的 56% 的酒？

已知 288 K、101.325 kPa 下水的密度为 0.9991 $\mathrm{g.cm^{-3}}$，水与乙醇的有关偏摩尔体积如下：

酒中乙醇的质量分数	$V_{水}/\mathrm{cm^{-3}\cdot mol^{-1}}$	$V_{乙醇}/\mathrm{cm^{-3}\cdot mol^{-1}}$
96%	14.61	58.01
56%	17.11	56.58

[(1) $5.76\times10^3\ \mathrm{dm^3}$, (2) $1.53\times10^4\mathrm{dm^3}$]

17. 实验测得 298 K 时，C_2H_5OH 水溶液在一系列浓度时的密度 ρ 值如下：

$w(C_2H_5OH)/\%$	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
$\rho/\mathrm{g.cm^{-3}}$	0.9664	0.9590	0.9507	0.9415	0.9315	0.9209	0.9099	0.8985	0.8870	0.8753	0.8634

试用作图法求乙醇的摩尔分数为 0.20 与 0.40 时，水和乙醇的偏摩尔体积。

[$x_2=0.20$, $V_1=17.80\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$, $V_2=55.45\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$, $x_2=0.40$, $V_1=16.45\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$, $V_2=57.25\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$]

18．请证明物质 i 的化学势 μ_i 的微变为

$$d\mu_i = S_i dT + V_i dp + \sum_{j=1}^{r}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{k\neq j}} dn_j$$

19．请证明

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{k\neq j}} = S_i - V_i\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$$

20．请证明下列关于化学势的等式：

(1) $\sum_i n_i\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{i\neq j}} = \sum n_i\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = 0$

(2) $C_{p,i} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = -T\left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial T^2}\right)_{p,n}$

21．试从 Gibbs－Duhem 方程推导偏摩尔量的微商相关公式，由此说明 Gibbs－Duhem 方程是比偏摩尔量微商相关公式更基本的关系。

22．写出下列体系的所有平衡条件：

(1) 纯苯液体与它的蒸气呈平衡；

(2) 乙醇水溶液与它的蒸气呈平衡；

(3) 水的气、液、固三相平衡；

(4) 纯钙固体与钙镁溶液呈平衡。

[(1) $T^l = T^g, p^l = p^g, \mu_{苯}^{*l} = \mu_{苯}^{*g}$；(2) $T^l = T^g, p^l = p^g, \mu_{乙醇}^{l} = \mu_{乙醇}^{g}, \mu_{水}^{l} = \mu_{水}^{g}$；(3) $T^l = T^g = T^s, p^l = p^g = p^s, \mu_{水}^{*l} = \mu_{水}^{*g} = \mu_{水}^{*s}$；(4) $T^s = T^l, p^s = p^l, \mu_{ca}^{*s} = \mu_{ca}^{l}$]

23．依据 $C_V>0, \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T<0$，请证明下列三组等价的平衡稳定条件：

(a) $C_p>0, \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S<0$

(b) $C_V>0, \frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2<0$

(c) $C_V>0, \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2<0$

24．在 298 K、101.325 kPa 下，1 mol 文石转变为方解石时其 $\Delta V_m = 2.75\ cm^3 \cdot mol^{-1}$，$\Delta G_m^\ominus = 795\ J \cdot mol^{-1}$。问在 298 K 时，最少需要加多大的压力才能使文石成为稳定相。假设 ΔV_m 为常数。[2.89×10^5 kPa]

25．已知纯物质的平衡稳定条件 $(\partial p/\partial V)_T<0$，请证明任一物质绝热可逆膨胀后压力必降低。[$(\partial p/\partial V)_S<0$]

26. 请论证均相封闭体系的绝热压缩系数 $\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$ 一定大于零。

若溶液中物质B的偏摩尔体积 $V_B>0$，试问 $(\partial \mu_B/\partial V)_{T,n}$ 是大于零、还是小于零或等于零。

27. 指出下列平衡体系的组分数和自由度，并写出一套能刻画体系的具体组分及能体现自由度的具体热力学变量。

(1) $Ar(g)$，$N_2(g)$；

(2) $Ca(NO_3)_2$ 的水溶液；

(3) 在298 K、101.325 kPa下，$NaCl(s)$ 与其饱和水溶液；

(4) $Ag_2O(s)$，$Ag(s)$，$O_2(g)$；

(5) $C(s)$，$H_2O(g)$，$H_2(g)$，$CO(g)$，$CO_2(g)$；

(6) $Fe(s)$，$FeO(s)$，$CO(g)$，$CO_2(g)$。

[以(2)为例：$f=2-\Phi+2=4-\Phi$，$\Phi=1$，$f=3$，T、p、$x(H_2O)$；$\Phi=2$，溶液及 $CaNO_3(s)$，$f=2$，T、p]

28. 请确定平衡体系 $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_2(g)$ 的组分数与自由度，并写出一套具体组分与热力学变量。

(1) 若起始物只有 NH_3；

(2) 若起始物只有1 mol N_2 与3mol H_2；

(3) 若起始的 N_2 与 H_2 是任意比例；

(4) 若起始物含有任意的 $N_2(g)$、$H_2(g)$ 和 $NH_3(g)$。

29. 根据相律，试说明纯物质在气相区，气、液共存区，临界点的自由度各为若干？

[气相区：$K=1$，$\Phi=1$，$f=2$，二相区：$f=1$，临界点 $\Phi=1$，$f^*=0$]

30. 一个水溶液中共有 n 种物质，其摩尔分数为 x_1、x_2、…、x_n，用一个只允许水通过的半透膜将溶液与纯水分开，在平衡时，水面上的压力是 p_w，溶液上的压力是 p_s，求此体系的自由度。

[$f=n+1$]

31. 请根据相律论证下列结论的正确性：

(1) 纯物质在一定压力下的熔点是定值；

(2) 纯液体在一定温度下有一定蒸气压；

(3) 纯液体在一定温度下其平衡蒸气压随液体受的外压而改变；

(4) 浓度一定的NaCl水溶液，在298 K时平衡蒸气压一定；

(5) 浓度一定的NaCl水溶液与任意量KCl相混，在一定温度下，其平衡蒸气压并非定值。

32. $FeCl_3$ 和 H_2O 能形成四种具有相合熔点的水合物，$FeCl_3 \cdot 6H_2O(s)$，

$2FeCl_3 \cdot 7H_2O(s)$;$2FeCl_3 \cdot 5H_2O(s)$,$FeCl_3 \cdot 2H_2O(s)$,问该体系的组分数是多少?该体系在恒压下最多能有几个相平衡共存?有几个低共熔点?

[$K=2, \Phi=3$,5 个低共熔点]

33. 一种新的致冷剂 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷的物理化学性质为 $(\partial H/\partial p)_T = -3.29 \times 10^3\ \mathrm{J \cdot MPa^{-1} \cdot mol^{-1}}$,$C_{p,\mathrm{m}} = 110.0\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$,计算($p = 10^5$ Pa,$t = 50$℃)$\mu_{\mathrm{J-T}}$。当 2 mol 该物质从 1.5×10^5 Pa 绝热膨胀到 0.5×10^5 Pa,请计算温度改变值。

[29.9 $\mathrm{K \cdot MPa^{-1}}$, -2.99 K]

34. 某气体遵守状态方程 $V_\mathrm{m} = RT/p + aT^2$,$C_{p,\mathrm{m}} = A + BT + Cp$,其中 a、A、B、C 在指定 T 及 p 下是常数,求 $\mu_{\mathrm{J-T}}$之表达式和气体的等容热容。[$\mu_{\mathrm{J-T}} = aT^2/C_p$;$C_V = C_p - R(1+2apT/R)^2$]

3 气体热力学

气体是化学体系的重要组成部分，由于其均匀、结构简单，将热力学基本理论应用于气体体系可以获得鲜明而又简洁的规律，是热力学理论体系应用和检验最有成效的对象之一。

本章将根据特性函数的方法，建立化学势等温式，由此以 T、p、$n_1 n_2$、…、n_r 为独立变量，从特殊的 Gibbs 自由能——μ_B（化学势）为特性函数可以把气体组分 B 的热力学性质表示出来。

本章还将从研究理想气体入手，采用标准状态的方法，得到理想气体的热力学性质，由于其具有形式简单、统一，就有可能在保持理想气体热力学公式形式不变的情形下，将其应用于非理想气体，故是重要的热力学方法。

因此，学习本章时不仅要学习气体热力学的规律，也要对新应用的热力学方法给予重视，这是通向解决实际问题的必经之路，也是把握科学方法的一个重要阶梯。

§3.1 纯理想气体化学势等温式

将理想气体状态方程 $pV_m = RT$ 应用于热力学基本方程：

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp = -S_m dT + \frac{RT}{p} dp$$

在恒温下积分 $d\mu = RT\dfrac{dp}{p}$，

$$\mu_2(T, p_2) - \mu_1(T, p_1) = RT\ln(p_2/p_1) \tag{3.1.1}$$

前已指出，热力学状态函数 G 及 μ 的绝对值无法知道，只能确定其改变量，为了能更好的处理物理化学问题，常选用标准状态的方法。今选用纯物质理想

气体在 T、$p^{\ominus}$下的状态为标准状态，根据式(3.1.1)，当体系从状态 T、$p^{\ominus}$变化到 T、p 时，化学势差应为

$$\mu(T,p)-\mu(T,p^{\ominus})=RT\ln(p/p^{\ominus}) \tag{3.1.2}$$

把标准状态下的化学势 $\mu(\mathrm{id},T,p^{\ominus})$记作 $\mu^{\ominus}(T)$，则

$$\mu(T,p)=\mu^{\ominus}(T)+RT\ln(p/p^{\ominus}) \tag{3.1.3}$$

式(3.1.3)称为纯理想气体的化学势等温式，它表明任一纯态理想气体 T、p 时之化学势比 T、$p^{\ominus}$标准状态时化学势差一项 $RT\ln(p/p^{\ominus})$。显然，式(3.1.3)是一种相当简单的函数形式，以至于这种形式在许多场合被应用。

对于物质的量固定的封闭均相体系，μ 是以 T、p 为独立变量的特性函数，依据特性函数法的特点，可将均相平衡体系的全部热力学性质唯一确定出来，结果如下：

$$
\boxed{
\begin{aligned}
&S_{\mathrm{m}}(T,p)=-\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p=S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)-R\ln(p/p^{\ominus})\\
&V_{\mathrm{m}}(T,p)=\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T=RT/p\\
&H_{\mathrm{m}}(T,p)=\mu(T,p)+TS_{\mathrm{m}}(T,p)=H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)\\
&U_{\mathrm{m}}(T,p)=H_{\mathrm{m}}(T,p)-pV_{\mathrm{m}}(T,p)=U_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)\\
&F_{\mathrm{m}}(T,p)=U_{\mathrm{m}}-TS_{\mathrm{m}}(T,p)=F_{\mathrm{m}}^{\ominus}+RT\ln(p/p^{\ominus})\\
&C_{p,\mathrm{m}}(T,p)=\left(\frac{\partial H_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p=C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}(T)\\
&C_{V,\mathrm{m}}(T,p)=\left(\frac{\partial U_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)V=C_{V,\mathrm{m}}^{\ominus}(T)
\end{aligned}
}
$$

框 3.1.1

由框 3.1.1 可得二点结论：

1. 纯物质理想气体的内能、焓、等压热容、等容热容只是温度的函数，与压力或体积无关，这一结论过去是在 Joule 实验基础上得到的，现在用统一的热力学方法给以证明了。

2. 纯理想气体熵以及与熵有关的 Helmholtz 自由能、Gibbs 自由能与压力呈对数关系，由此可知，在等温、不同压力的两个状态的热力学函数之差的公式为

$$\Delta\mu=\mu(T,p_2)-\mu(T,p_1)=RT\ln(p_2/p_1)$$

$$\Delta S_{\mathrm{m}}=S_{\mathrm{m}}(T,p_2)-S_{\mathrm{m}}(T,p_1)=-R\ln(p_2/p_1)$$

§3.2 混合理想气体的热力学性质

设有一处于 T、p 状态的混合理想气体，通过一只能让气体 i 透过的半透膜 M，与纯理想气体 i 呈平衡如下：

混合理想气体	M	纯理想气体
n_1、n_2、…、n_i、…、n_r	▌	n_i'
p_1、p_2、…、p_i、…、p_r	▌	p_i'
μ_1、μ_2、…、μ_i、…、μ_r	▌	μ_i'

依据力学平衡条件，一个能透过半透膜的气体，它在膜两边的分压在平衡时相等，即

$$p_i = p_i' \tag{3.2.1}$$

依据相平衡条件，半透膜两边气体 i 的化学势相等，即

$$\mu_i(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_i, \cdots, n_r) = \mu_i'(T, p) \tag{3.2.2}$$

根据纯理想气体化学势等温式(3.1.3)及式(3.2.1)，可得

$$\mu_i'(T, p) = \mu_i^{\ominus}(T) + RT\ln\frac{p_i'}{p^{\ominus}} = \mu_i^{\ominus}(T) + RT\ln(p_i/p^{\ominus}) \tag{3.2.3}$$

据式(3.2.2)，可得

$$\mu_i(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_i, \cdots, n_r) = \mu^{\ominus}(T) + RT\ln(p_i/p^{\ominus}) \tag{3.2.4}$$

又据 Dolton 分压定律，$p_i = px_i$，式(3.2.4)可写为

$$\begin{aligned}\mu_i(T, p, n_1, n_2, \cdots, n_i, \cdots, n_r) &= \mu^{\ominus}(T) + RT\ln\left(\frac{x_i p}{p^{\ominus}}\right) \\ &= \mu^{\ominus}(T) + RT\ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right) + RT\ln x_i \\ &= \mu_i^*(T, p) + RT\ln x_i \end{aligned} \tag{3.2.5}$$

式中 $\mu_i{}^*(T, p)$ 是纯理想气体 i 在 T、p 状态下的化学势，式(3.2.4)及式(3.2.5)都是混合理想气体中各物质的化学势等温式，将式(3.2.5)改写为

$$\frac{\mu_i(T_1, p_1, n_1, n_2, \cdots, n_r) - \mu_i^*(T, p)}{RT} = \ln x_i$$

左式的量仅取决于该物质的摩尔分数，而与物种和性质无关，称为混合气体体系的依数性。

根据特性函数法，在以 T、p、n_1、n_2、…、n_r 为独立变量时，$\mu_i(T、p、n_1,n_2,\cdots,n_r)$是特性函数，由此可得混合理想气体各物质偏摩尔热力学量与 T、p、x_i 的关系，结果如下：

$$
\begin{array}{|l|}
\hline
V_i=(\partial\mu_i/\partial p)_{T,n}=V_i^*(T,p)\\
S_i=-(\partial\mu_i/\partial T)_{p,n}=S_i^*(T,p)-R\ln x_i\\
H_i=\mu_i+TS_i=H_i^*(T,p)\\
U_i=H_i-pV_i=U_i^*(T,p)\\
F_i=U_i-TS_i=F^*(T,p)+RT\ln x_i\\
C_{p,i}=(\partial C_p/\partial n_i)_{T,p,n_{j\neq i}}=C_{p,i}^*(T,p)\\
C_{V,i}=C_{V,i}^*\\
\hline
\end{array}
$$

框 3.2.1

不难看出，混合理想气体中各组分的偏摩尔量 V_i、H_i、U_i、$C_{p,i}$、$C_{V,i}$ 都与组成 x_i 无关，且分别等于相同 T、p 下该组分为纯理想气体时相应的摩尔量，而 S_i、F_i、μ_i 则与 x_i 有关，且与相同 T、p 下该组分为纯理想气体时相应的摩尔量相差一项 $R\ln x_i$ 或 $RT\ln x_i$。

关于混合理想气体体系的各热力学性质，则可根据偏摩尔量集合公式写出其与 x_i 关系的表达式，如

$$
\left.
\begin{aligned}
V&=\sum n_iV_i=\sum n_iV_i^*=\Big(\sum_i n_i\Big)RT/p\\
H&=\sum n_iH_i=\sum n_iH_i^*\\
S&=\sum n_iS_i=\sum n_i[S_i^*(T,p)-R\ln x_i]\\
G&=\sum n_iG_i=\sum n_i[\mu_i^*(T,p)+RT\ln x_i]
\end{aligned}
\right\}
\tag{3.2.6}
$$

U、F、C_p、C_V 等公式在此就不一一列出了。

总之，从以上讨论可了解到，只需知道纯理想气体的性质就可得出混合理想气体的性质。

理想气体等温等压混合规律：根据等温等压混合是指处在相同 T、p 下的各纯物质变为同温同压下的混合物的规定，其混合热力学量为

$$\Delta_{\text{mix}}L=\sum_i n_iL_i-\sum n_iL_i^* \tag{3.2.7}$$

其混合摩尔热力学量应变为

$$\Delta_{\text{mix}} L_{\text{m}} = \sum_i x_i L_i - \sum x_i L_i^* \tag{3.2.8}$$

L_i 是 i 物质的偏摩尔量,$L_i{}^*$ 为纯物质 i 的摩尔量,由混合理想气体性质不难得到下列理想气体等温等压混合规律:

$$\left.\begin{aligned}&\Delta_{\text{mix}} V = 0,\ \Delta_{\text{mix}} U = 0,\ \Delta_{\text{mix}} H = 0,\ \Delta_{\text{mix}} C_p = 0,\ \Delta_{\text{mix}} C_V = 0\\&\Delta_{\text{mix}} S = -\sum(n_i R \ln x_i),\ \Delta_{\text{mix}} F = \sum(n_i RT \ln x_i)\\&\Delta_{\text{mix}} G = \sum(n_i RT \ln x_i)\end{aligned}\right\} \tag{3.2.9}$$

以上说明,在理想气体等温等压混合时,体积、内能、焓、热容等都不变,而熵、Helmholtz 自由能、Gibbs 自由能相应有变化,这是因纯理想气体变为 T、p 一样的混合理想气体时,没有体积效应和能量效应,只有熵效应。

由式(3.2.9)可求得 $\Delta_{\text{mix}} G < 0$,根据 Gibbs 自由能减少原理,理想气体等温等压混合是不可逆过程。

同样,对于理想二元混合气体,其化学稳定条件为

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} = \frac{x_2}{x_1}\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{T,p} > 0 \tag{3.2.10}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2}\right)_{T,p} = \frac{x_2}{x_1}\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1}\right)_{T,p} < 0 \tag{3.2.11}$$

现证明如下。

根据偏摩尔量 L_i 相关性,可得

$$x_1\left(\frac{\partial L_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} + x_2\left(\frac{\partial L_2}{\partial x_1}\right)_{T,p} = 0 \tag{1}$$

$$x_1\left(\frac{\partial L_1}{\partial x_2}\right)_{T,p} + x_2\left(\frac{\partial L_2}{\partial x_2}\right)_{T,p} = 0 \tag{2}$$

因为 $x_1 + x_2 = 1$,$\mathrm{d}x_1 = -\mathrm{d}x_2$,代入上二式,及以 μ_i 代 L_i 可得式(3.2.10)及式(3.2.11)。

仿照上述相同的方法,可以 T、V_{m} 为独立变量的特性函数 F_{m} 表示出体系的其它热力学量与 T、V_{m} 的关系,以及等温等容理想气体混合的规律。

§3.3 实际气体化学势等温式及逸度

实际气体可以是理想气体也可以是非理想气体,理想气体是从实际气体的行为抽象出的概念,在低压或高温时的实际气体接近理想气体行为。本章前二

节对理想气体化学势等温式得到了统一而简单的形式，所得热力学规律也统一而简单，但对非理想体系则不然，由于其状态方程复杂，导致化学势等温式的多样性。以具有以下状态方程的非理想气体为例：

$$pV_{\mathrm{m}} = RT + Bp + Cp^2$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_{\mathrm{m}} = \frac{RT}{p} + B + Cp$$

$$\mu(T,p) - \mu(T,p^{\ominus}) = \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{\mathrm{m}}\mathrm{d}p$$

$$= RT\ln(p/p^{\ominus}) + B(p - p^{\ominus}) + \frac{1}{2}C(p^2 - p^{\ominus 2}) \tag{3.3.1}$$

显然，式(3.3.1)形式较复杂，而且气体状态方程也未找到一个既简单而又准确统一的形式，这样导致热力学公式也具有多样性。为了能反映非理想气体的性质而又具理想气体公式的简单统一，美国化学家 Lewis 提出了逸度的概念，用符号 f_{B} 来表示，定义为

$$f_{\mathrm{B}}(T,p,x_{\mathrm{C}}) = p^{\ominus}\exp\left\{\frac{\mu_{\mathrm{B}}(T,p,x_{\mathrm{C}}) - \mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T)}{RT}\right\} \tag{3.3.2}$$

式中 $\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T)$是纯理想气体 B 在 T、$p^{\ominus}$ 状态的化学势，称为气体 B 在标准状态的化学势。x_{C} 代表 r 种物质中的 $r-1$ 个独立的摩尔分数，当 $x_{\mathrm{B}}=1$ 时，式(3.3.2)即还原为纯气体的逸度定义

$$f_{\mathrm{B}}(T,p) = p^{\ominus}\exp\left\{\frac{\mu_{\mathrm{B}}(T,p) - \mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T)}{RT}\right\} \tag{3.3.3}$$

式(3.3.2)及式(3.3.3)可写成化学势等温式

$$\mu_{\mathrm{B}}(T,p,x_{\mathrm{C}}) = \mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T) + RT\ln\{f_{\mathrm{B}}(T,p,x_{\mathrm{C}})/p^{\ominus}\} \quad \text{(混合气体)} \tag{3.3.4}$$

$$\mu_{\mathrm{B}}(T,p) = \mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T) + RT\ln\{f_{\mathrm{B}}/p^{\ominus}\} \quad \text{(纯气体)} \tag{3.3.5}$$

非理想气体的 f_{B} 换成 p_{B} 时，则式(3.3.4)及式(3.3.5)就变为理想气体化学势等温式了，可见式(3.3.4)及式(3.3.5)具有普遍性，既适用于理想气体，也适用于非理想气体，不过理想气体时公式中的逸度 f_{B} 就是气体 B 的压力 p_{B} 而已。

式(3.3.4)及式(3.3.5)中均有 $\mu^{\ominus}(T)$项，是纯理想气体 B 在标准状态 T、$p^{\ominus}$时的化学势，事实上气体 B 在 $p^{\ominus}$时并不一定具有理想气体行为，因此气体 B 在 T、$p^{\ominus}$时为理想气体是一种假想的状态。这是基于热力学函数(如化学势 μ)的绝对值无法得知情况下，采用与标准状态比较来表示热力学量的办法，称之为标准状态法，这种方法在热力学中广泛应用，在以后的章节中将陆续介绍。

将式(3.3.4)改写为

$$\mu_B(T,p,x_C)=\mu^\ominus(T)+RT\ln\frac{x_Bp}{p^\ominus}+RT\ln\frac{f_B}{x_Bp}$$

$$=\mu_B(\mathrm{id},T,p,x_C)+RT\ln\frac{f_B}{x_Bp} \tag{3.3.6}$$

式中 $\mu_B(\mathrm{id},T,p,x_C)$是处在与所研究气体 B 相同温度、压力、组成条件下理想气体 B 的化学势,式中 $f_B/(x_Bp)=f_B/p_B$ 反映了气体 B 在实际状态的化学势 $\mu_B(T,p,x_C)$与在理想状态时化学势 $\mu_B(\mathrm{id},T,p,x_C)$的差别大小,如 $f_B/p_B=1$,即二者相等,实际气体 B 就是理想气体,于是定义 $f_B/(x_Bp)$为气体 B 的逸度系数(又称逸度因子),用 γ_B 表示,即

$$\gamma_B=\frac{f_B}{x_Bp}=\frac{f_B}{p_B} \tag{3.3.7}$$

代入式(3.3.6),可得

$$\mu_B(T,p,x_C)=\mu_B(\mathrm{id},T,p,x_C)+RT\ln\gamma_B \tag{3.3.8}$$

由上可见,逸度及逸度系数都是气体的性质,是强度量,逸度的量纲为压力,逸度系数无量纲。当 $\gamma_B=1$,气体 B 的逸度就是压力(纯气体)或分压(混合气体),具有理想气体行为,$\gamma_B\neq1$ 表明是非理想气体。应该指出,γ_B 的数值可以大于、等于或小于 1,一般在中等压力时为吸引力控制,$f_B<p_B$,$\gamma_B<1$,在高压下为排斥力控制,$f_B>p_B$,$\gamma_B>1$,如图 3.3.1。

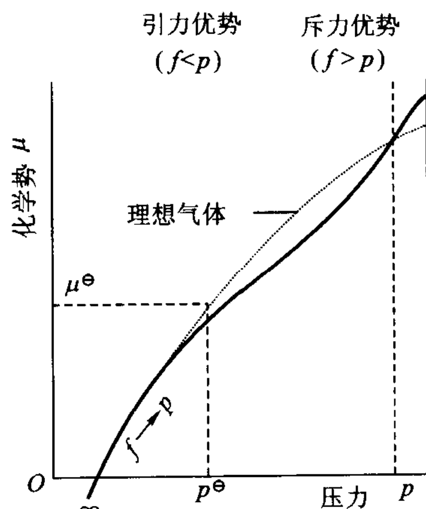


图 3.3.1 μ_i-p 之关系

不难证明,γ_B 与 T、p 具有以下关系

$$\left(\frac{\partial\ln\gamma_B}{\partial T}\right)_p=\left\{\frac{\partial\ln(f_B/p^\ominus)}{\partial T}\right\}_{p,x_C}=\frac{H_B^\ominus(T)-H_B(T,p,x_C)}{RT^2} \tag{3.3.9}$$

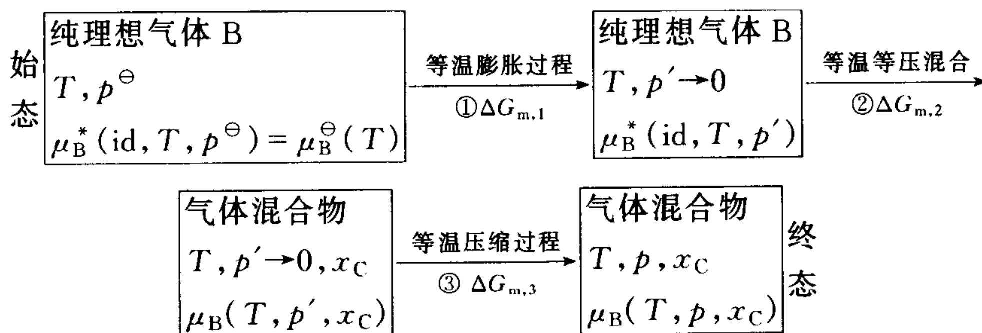
$$\left(\frac{\partial\ln\gamma_B}{\partial p}\right)_T=\left\{\frac{\partial\ln(f_B/p^\ominus)}{\partial p}\right\}_{T,x_C}-\frac{1}{p}=\frac{V_B(T,p,x_C)}{RT}-\frac{1}{p} \tag{3.3.10}$$

§3.4　逸度的求算法

提出了逸度和逸度系数的概念后，必须解决其求算的具体方法，下面分步介绍求算逸度的普遍公式及具体方法。

3.4.1　逸度求算的普遍公式

根据标准状态法的思想，即只能把具体状态的化学势表达成与标准状态化学势之差值，对于一个混合气体中的物质 B，可以设计如下过程：



根据状态函数的性质，对上述过程可作如下运算；

$$
\begin{aligned}
RT\ln\frac{f_B}{p^{\ominus}} &= \mu_B(T,p,x_C) - \mu_B^{\ominus}(T) = \mu_B(T,p,x_C) - \mu_B^*(\mathrm{id},T,p^{\ominus}) \\
&= \{\mu_B(T,p,x_C) - \mu_B(T,p'\to 0,x_C)\} + \{\mu_B(T,p'\to 0,x_C) \\
&\quad - \mu_B^*(\mathrm{id},T,p'\to 0)\} + \{\mu_B^*(\mathrm{id},T,p'\to 0) - \mu_B^*(\mathrm{id},T,p^{\ominus})\} \\
&= \Delta G_{m,3} + \Delta G_{m,2} + \Delta G_{m,1} \\
&= \int_{p'}^{p} V_B(T,p,x_C)\mathrm{d}p + RT\ln x_B + \int_{p^{\ominus}}^{p'} V_B^*(\mathrm{id},T,p)\mathrm{d}p \\
&= \int_{p'}^{p} \{V_B(T,p,x_C) - V_B^*(\mathrm{id},T,p)\}\mathrm{d}p + RT\ln\frac{x_B p}{p^{\ominus}} \\
&= \int_{p'\to 0}^{p} \left\{V_B(T,p,x_C) - \frac{RT}{p}\right\}\mathrm{d}p + RT\ln\frac{x_B p}{p^{\ominus}} \qquad (3.4.1)
\end{aligned}
$$

根据逸度系数的定义，可得

$$
RT\ln\gamma_B = RT\ln\frac{f_B}{x_B p} = \int_{p'\to 0}^{p}\left\{V_B(T,p,x_C) - \frac{RT}{p}\right\}\mathrm{d}p \qquad (3.4.2)
$$

这就是求算气体逸度系数的普遍公式，只需找出实际气体 V_m 与 p 之关系，即可求得 γ_B 以致 f_B。

3.4.2 纯气体逸度的求算法

根据式(3.4.2),

$$RT\ln\gamma_B^* = RT\ln\frac{f_B}{p}$$
$$= \int_{p'\to 0}^{p}\left(V_B^* - \frac{RT}{p}\right)dp = \int_{p'\to 0}^{p} V_B^* dp - RT\ln\frac{p}{p'} \qquad (3.4.3)$$

由式(3.4.3)可分为以下几种方法求 γ_B^*。

一、解析法

一般将式(3.4.3)中之 dp 通过状态方程换元为 dV,以范德华气体为例:

$$dp = \left\{-\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}\right\}dV_m$$

$$RT\ln\gamma = RT\ln\frac{f}{p}$$
$$= \int_{V'_m}^{V_m} V_m\left\{-\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}\right\}dV_m - RT\ln\frac{p}{p'}$$
$$= -RT\ln\left\{\frac{p(V_m - b)}{p'(V'_m - b)}\right\} + \left\{\frac{bRT}{V_m - b} - \frac{bRT}{V'_m - b}\right\} - \left\{\frac{2a}{V_m} - \frac{2a}{V'_m}\right\}$$

由于 $p'\to 0$ 时, $V'_m \to \infty$, $(V'_m - b)\to\infty$, $p'(V'_m - b)\to RT$,将上式化简为

$$RT\ln\gamma = RT\ln\frac{f}{p} = RT\ln\left\{\frac{RT}{p(V_m - b)}\right\} + \frac{bRT}{V_m - b} - \frac{2a}{V_m}$$

$$\ln\gamma = \ln\frac{f}{p} = \ln\left\{\frac{RT}{p(V_m - b)}\right\} + \frac{b}{V_m - b} - \frac{2a}{RTV_m}$$

当 $T = 473$ K、$p = 1.013\ 25\times 10^7$ Pa 时,由于 $NH_3(g)$的 $a = 0.042\ 53$ Pa·m^6·mol^{-2}, $b = 37.37\times 10^{-6}$ m^3·mol^{-1},代入范德华方程,求得 $V_m = 304.6\times 10^{-6}$ m^3·mol^{-1},代入逸度系数公式,可得

$$\gamma = 0.821, \qquad f = 8.32 \text{ MPa}$$

也就是说,10.13 MPa 的氨在 473 K 时相当于用 8.32 MPa 代入理想气体化学势公式中的效果,有人提出非理想气体逸度相当于“理想气体压力”、“有效压力”或“校正过的压力”,对于这些提法一定要正确理解。有的学生认为,既然可用逸度代表理想气体压力,就可将其代入理想气体的一切热力学公式中(包括理想气体状态方程),这是错误的,因为逸度的得来(参见逸度普遍求算公式(3.4.2))是由化学势的差别引起的。或者说,以 T、p 为独立变量的特性函数 μ_B 所推演的公式(如平衡常数等)可以用逸度代替压力,其它公式中的压力不能用逸度直接

代入。

二、图解积分法

由式(3.4.2),令 $\alpha=(RT/p)-V_m$,且将 $p'\to 0$ 换成 $p'=0$,则式(3.4.2)可写作

$$\ln\gamma=-\frac{1}{RT}\int_0^p \alpha\mathrm{d}p \tag{3.4.4}$$

解析法是由状态方程求 V_m,而图解积分法是测定一定温度下不同压力时的实验值 V_m,从而换算为 α,作 $\alpha-p$ 图,求得 $\int_0^p \alpha\mathrm{d}p$ 值,计算得到不同压力下的 γ 及 f,表 3.4.1 所列数据即是由不同压力下所测体积出发,用图解法求得的不同压力下的 γ 及 f。

表 3.4.1　473.2 K 时,用图解法求得的氨气在不同压力下的 γ 及 f

$\frac{p}{p^\ominus}$	$\frac{10^6 V_m}{m^3\cdot mol^{-1}}$	$\frac{10^6\alpha}{m^3\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\int_0^p \alpha\mathrm{d}p}{mol^{-1}}$	γ	$\frac{f}{p^\ominus}$
20.3	1866	75.3	150.3	0.962	19.5
101.3	310.9	77.4	762.0	0.824	83.5
202.7	107.4	86.7	1581.0	0.669	135.6
304.0	59.60	69.8	2380.0	0.546	166.2
405.3	47.68	49.4	2969.1	0.470	190.5

三、对比状态法

根据压缩因子定义 $Z=pV_m/RT$ 及 $p_r=p/p_c$,则

$$\alpha=\frac{RT}{p}-V_m=\frac{RT}{p}\left(1-\frac{pV_m}{RT}\right)=\frac{RT}{p}(1-Z)$$

于是式(3.4.3)可写为

$$\ln\gamma=\ln\frac{f}{p}=\int_0^{p_r}\frac{Z-1}{p_r}\mathrm{d}p_r \tag{3.4.5}$$

由式(3.4.5)可知,不同气体在相同对比状态时具有相同的逸度系数 γ,气体的逸度系数只是 T_r、p_r 的函数,与气体的本性无关,或者可表示为

$$\gamma=\gamma(T_r,p_r) \tag{3.4.6}$$

1935 年,Newton 根据已有的实验数据,绘制了不同对比温度下的 $\gamma-p_r$ 图,并称之为 Newton 图。图 3.4.1 是用新的实验数据绘出的更可靠的 $\gamma-T_r-p_r$ 图。

图 3.4.1 Newton 图

使用方法:先查出某气体的临界温度 T_c 及临界压力 p_c,再求出对比温度 $T_r = T/T_c$,找到与 T_r 相近的 $\gamma - p_r$ 线,于是可由 p_r 找 γ,表 3.4.2 是用 Newton 图法求出的、在 $T = 473.2$ K 时不同压力的逸度系数 γ 及逸度 f,不难看出对比状态法不够精确,只能给出近似值,且高压下误差更大,其优点是简便、快速。

表 3.4.2 473.2 K 时,用 Newton 图求得的氨气在不同压力下的 γ 及 f

$p/p^\ominus$	p_r	γ	$f/p^\ominus$
20	0.1797	0.97	19
101	0.8985	0.78	79
203	1.797	0.62	125
304	2.695	0.51	155
405	3.594	0.45	182

四、近似法

在压力不高时,可采用近似的实际气体状态方程:

$$pV_m = RT + Bp$$

式中 B 为线性方程 $pV_m - p$ 的系数,是温度的函数,于是式(3.4.3)可写作

$$\ln\gamma = -\frac{1}{RT}\int_0^p \alpha \mathrm{d}p = \frac{Bp}{RT} \tag{3.4.7}$$

$$\gamma = \exp\left(\frac{Bp}{RT}\right) = 1 + \frac{Bp}{RT} + \frac{1}{2!}\left(\frac{Bp}{RT}\right)^2 + \cdots$$

在压力不高时，忽略高次项，则可得

$$\gamma = 1 + \frac{Bp}{RT} = \frac{pV_m}{RT} \tag{3.4.8}$$

应用式(3.4.8)求出 NH_3 在 $T = 473.2$ K 时不同压力下时之逸度，列于表 3.4.3。

表 3.4.3　473.2 K 时，用近似公式(3.4.8)求得氨气在不同压力下的 γ 及 f

$\frac{p}{p^\ominus}$	$\frac{10^6 V_m}{m^3 \cdot mol^{-1}}$	$\gamma = \frac{pV_m}{RT}$	$\frac{f}{p^\ominus}$
20.3	1866	0.961	19.4
101	310.9	0.801	81.1
202	107.4	0.553	112
304	59.60	0.460	140
405	47.68	0.491	199

现将不同方法求得的 $T = 473.2$ K、$p = 10.1$ MPa 时氨气逸度的结果列于表 3.4.4。

表 3.4.4　$T = 473.2$ K、$p = 10.1$ MPa 下不同方法求得的逸度

$p/p^\ominus$	解析法	图解法	对比状态法	近似法
101.3	83.2	83.5	79	81.1

由表可知，解析法及图解法精确，而对比状态法及近似法很粗，误差较大，作为估算是可以的。

3.4.3　气体混合物中各物质逸度求算法

根据普遍的求算逸度的公式(3.4.2)：

$$RT\ln\gamma_B = RT\ln\frac{f_B}{x_B p} = \int_{p'\to 0}^{p}\left\{V_B(T, p, x_C) - \frac{RT}{p}\right\}\mathrm{d}p$$

要求算逸度必须精确测定混合气体中气体 B 的偏摩尔体积 V_B。事实上，在不同压力下精确的 V_B 很少，也缺乏统一的、准确的物态方程，致使求算混合气体中各组成的逸度精确值造成了困难，而用理论处理混合气体逸度时所遇到的问

题是不同分子间的相互作用，缺乏一种简单的模型用于由纯组分性质导出混合体系的性质。当然，一种混合气体要求满足混合理想气体的全部条件（如 $pV=nRT$，$\Delta_{mix}V=0$，$\Delta_{mix}H=0$，…）不一定能达到，但是部分的满足某些条件是可能的，如 $\Delta_{mix}V=0$。这样就有可能将混合气体中某组分的逸度 f_B 转化为求算纯气体 B 的逸度 f_B^*。1923 年，Lewis - Randall 提出的方法就是从上述设想出发的。

气体混合物中组分 B 的逸度系数 f_B 由式(3.4.2)求算。

处在与气体混合物相同温度、压力下的纯组分 B 的逸度系数 γ_B^*，由下式计算

$$RT\ln\gamma_B^* = RT\ln\frac{f_B^*}{p} = \int_{p'\to 0}^{p}\left\{V_B^*(T,p) - \frac{RT}{p}\right\}dp \qquad (3.4.9)$$

两式相减可得：

$$RT\ln\frac{\gamma_B}{\gamma_B^*} = RT\ln\frac{f_B}{x_B f_B^*} = \int_{p'\to 0}^{p}\{V_B(T,p,x_C) - V_B^*(T,p)\}dp \qquad (3.4.10)$$

当 $V_B(T,p,x_C)=V_B^*(T,p)$，即在相同温度及压力下，混合气体中气体 B 的偏摩尔体积与纯态时之摩尔体积相等，则

$$\gamma_B(T,p,x_C) = \gamma_B^*(T,p) \qquad (3.4.11)$$

$$f_B(T,p,x_C) = x_B f_B^*(T,p) \qquad (3.4.12)$$

由于纯气体 B 之逸度及逸度系数已有求算的方法，根据式(3.4.11)及式(3.4.12)就可求得混合气体中气体 B 之逸度及逸度系数，这就是混合气体各组分逸度及逸度系数的 Lewis - Randall 规则。应该指出，Lewis - Randall 规则的前提是 $V_B(T,p,x_C)=V_B^*(T,p)$，然而通常情况未必满足这一条件。因此，该规则仍是一种近似方法，造成这一近似的微观原因是不同气体的分子间作用力有差别，只有在高温、低压及气体混合物中各组分分子性质相近时准确性才较高。

参考资料及课外阅读资料

1. Meyer E F. Thermodynamics of "Mixing" of ideal gases: a persistent pitfall. J Chem Educ, 1987, 64: 676
2. Winn J S. The fugacity of van der Waals. J Chem Educ, 1988, 65: 772
3. Combs L L. An alternative of fugacity. J Chem Educ, 1992, 69: 218
4. D'Alessio L. On the fugacity of a van der Walls gas: An approximate expression

that separates attractive and repulsive forces. J Chem Educ, 1993, 70: 96
5. 屈德宇. 标准压力不再用 101325 Pa。大学化学, 1997, 12(3): 8
6. 梁毅, 陈杰. 非理想气体和实际气体. 大学化学, 1996, 11(2): 58
7. 杨时祥. 关于“逸度”“活度”问题的几点浅见. 化学通报, 1981, 9: 53
8. 许海涵. 浅释 GB 的逸度与活度的意义. 化学通报, 1987, 4: 51

习　题

1. 请论证理想混合气体的下列三个等价定义：

(1) $pV = (\sum_i n_i)RT$，各物质在半透膜两边平衡时的分压相等；

(2) $\mu_i(T,p,x_i) = \mu_i^*(T,p) + RT\ln x_i, (i = 1,2,\cdots,r)$；

(3) $V_i(T,p,x_i) = V_i^*(T,p), H_i(T,p,x_i) = H_i^*(T,p)$,

$S_i(T,p,x_i) = S_i^*(T,p) - R\ln x_i (i = 1,2,\cdots,r)$；

2. 今有状态皆为 298 K、101.32 kPa 的 0.782 mol 的 N_2 气、0.209 mol 的 O_2 气和 0.009 mol 的 Ar 气。求它们等温等压混合的 $\Delta_{mix}V_m$、$\Delta_{mix}H_m$、$\Delta_{mix}S_m$、$\Delta_{mix}G_m$。[0, 0, 4.67 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$, 1.392 $kJ\cdot mol^{-1}$]

3. 对于理想气体，若不用 T、p 而用 T、V 为变数，在什么条件下 $\Delta S = 0$? [$(T_2/T_1) = (V_1/V_2)^{\gamma-1}, \gamma = C_p/C_V$]

4. 某物质气体的物态方程为

$$pV_m = RT + ap$$

其中 a 为正的常数。请得出该气体物质的逸度求算公式，说明 a 的物理意义，并得出 $a \to 0$ 的结果。[$f = p\exp(ap/RT)$]

5. 请分别用解析法（按范德华方程）、对比状态法及近似法求算 CH_4 气体在 273 K、6.079 5 MPa 及 12.159 MPa 下的逸度。CH_4 的有关数据如下：

$T_c = 190.7$ K，　$p_c = 4.64$ MPa

$a = 0.228\ 6\ m^6\cdot Pa\cdot mol^{-2}$，　$b = 0.042\ 71\ dm^3\cdot mol^{-1}$

V_m(273K, 6.079 5 MPa) = 322.8 $cm^3\cdot mol^{-1}$

V_m(273 K, 12.159 MPa) = 157.4 $cm^3\cdot mol^{-1}$

[5.057 MPa, 7.987 MPa;　5.11 MPa, 8.51 MPa;　5.26 MPa, 10.53 MPa]

6. 一气体的状态方程是 $pV_m(1-\beta p) = RT$，β 是 T 的函数，其值甚小，证明此气体的逸度约等于 $2p - p_{理想}$。

7. 请用 Newton 图和 Lowis－Randall 规则，求算 698 K、30.4 MPa 的 N_2、H_2、NH_3 气体混合物中各物质的逸度系数，从手册查得临界常数如下：

	N_2	H_2	NH_3
T_c/K	126.2	33.3	405.5
p_c/MPa	3.39	1.297	11.28

H_2 的对比温度与对比压力按下式求算：$T_r = T/(T_c + 8\ \mathrm{K})$，$p_r = p/(p_c + 810.6\ \mathrm{kPa})$

[$\gamma_{N_2} = 1.15$，$\gamma_{H_2} = 1.09$，$\gamma_{NH_3} = 0.89$]

8. 气体状态方程为 $pV_m = RT + B_p p + C_p p^2 + \cdots$，推导求算逸度系数的方程，对于 $O_2(g)$，在 273.15 K，$0 \leqslant p \leqslant 10^7$ Pa 时，$B_p = -2.228 \times 10^{-2}\ \mathrm{dm^3}$，$C_p = 4.84 \times 10^{-10}\ \mathrm{dm^3 \cdot Pa^{-1}}$，求 $p = 10^6$ Pa 时的 G_m(实际气体) − G_m(理想气体)。

[$RT\ln\gamma = B_p + \frac{1}{2}C_p p^2 + \cdots$，$-22.06\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$]

9. 物质 B 气体的逸度系数 γ 与压力 p 的关系为

$$\gamma = 1 + \alpha p$$

其中 α 只是温度的函数，请证明该气体的物态方程为

$$pV_m = RT[1 + \alpha p/(1 + \alpha p)]$$

10. 纯物质气体的逸度系数 γ 的求算式，对于物态方程表示成 $V = V(T, p, n)$ 的显函数形式时，用下列公式更方便

$$RT\ln\gamma = \int_0^p (V_m - RT/p)\mathrm{d}p = \int_0^p \{(\partial V/\partial n)_{T,p} - RT/p\}\mathrm{d}p$$

通常遇到的物态方程是表示成 $p = p(T, V, n)$ 的显函数形式，请证明下列 γ 的求算公式

$$RT\ln\gamma = \int_V^\infty \{(\partial p/\partial n)_{T,V} - RT/V\}\mathrm{d}V - RT\ln Z \quad (\text{式中 } Z \text{ 为压缩因子})$$

[提示：将 $(\partial V/\partial n)_{T,p}$ 利用循环关系转化为 $(\partial p/\partial n)_{T,p}$，且 $pV = ZnRT$]

4 溶液热力学基础

在实验室和工厂里要合成新的化合物就要涉及化学反应，其中有纯物质之间的反应，但更多的是多种组分混合体系间的反应。把合成的化合物分离、提纯，这又涉及相变等规律，广义来说，“溶液热力学”应把溶液体系中化学平衡、相平衡都应包括在其中，但本书另有章节专门讨论化学平衡及相平衡问题，所以本章着重介绍有关热力学基础的理论及方法引入溶液体系的最基本的规律，如溶液中物质的化学势等温式、活度、标准态及参考态等，至于各类溶液体系的具体的化学平衡及相平衡规律在后面再讨论。

§4.1 混合物和溶液

什么是溶液？什么是混合物？这是两个容易混淆的概念，从严格的科学定义上来说它们是有差别的。

当两种或两种以上的物质组成均匀的混合体系时，称为溶体，此处的“均匀”正如第一章所述，分散度应达到分子数量级。溶体就聚集状态分为气态溶体（混合气体）、液态溶体（溶液）和固态溶体（固溶体），气态溶体已在上一章讨论过，对于溶液及固溶体有差别也有共同规律。

物理化学中的混合物及溶液是有区别的，混合物是指在同一相中含有一种以上物质，在热力学中对其中每一种物质按相同的原则、方法进行研究，如定义活度时的标准态、参考态及化学势表达式等。溶液则区分为溶质和溶剂，且按不同的原则和方法进行研究。一般将溶解在液体中的固体或气体称为溶质，而液体物质称为溶剂，不考虑相溶物质的量多少。对于几种液体物质生成的溶液，通常将物质的量较多的称为溶剂，当溶质的摩尔分数的总和远小于 1，称之为稀溶

液，为了叙述简化，本书对液体混合物与溶液在称谓上不作严格区分。

溶液的组成用浓度表示，主要有以下几种。

表 4.1.1 常用的几种浓度

名 称	符号	定 义	单 位
物质 B 的质量分数	w_B	物质 B 的质量与混合物的质量之比	量纲一
物质 B 的摩尔分数	x_B	物质 B 的物质的量与混合物的物质的量之比	量纲一
物质 B 的物质的量浓度	c_B	物质 B 的物质的量除以混合物的体积	$mol \cdot dm^{-3}$
物质 B 的质量摩尔浓度	m_B	溶液中溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量	$mol \cdot kg^{-1}$

由于体积 $V=(n_AM_A+n_BM_B)/\rho$，$c_B=n_B/V$，$m_B=n_B/n_AM_A$，故 c_B、x_B、m_B 之间存在如下关系：

$$x_B=\frac{c_BM_A}{\rho-c_BM_B+c_BM_A}=\frac{m_BM_A}{1+m_BM_A} \tag{4.1.1}$$

式中 ρ 为溶液的密度，单位为 $kg \cdot dm^{-3}$，M_A、M_B 为物质 A、B 的摩尔质量，单位为 $kg \cdot mol^{-1}$，c_B 随温度而变化。

对于只有外参量 V 的溶液，其状态可用 T、p、c_1、c_2、…、c_r 或 T、p、x_1、x_2、…、x_{r-1} 等来表示。

§4.2 Raoult 定律

1887 年，Raoult F M 根据溶液中溶剂的蒸气压与组成之关系的实验，总结了如下的规律，后人称之为 Raoult 定律：

定温下的二元稀溶液，其溶剂蒸气压 p_A 等于同温下纯溶剂的饱和蒸气压 p_A^* 乘以溶剂的摩尔分数 x_A，数学式为

$$p_A=p_A^*x_A \quad (x_A\rightarrow 1 \text{ 或 } x_B\rightarrow 0) \tag{4.2.1}$$

该定律的适用范围由实验确定，稀溶液时溶剂的蒸气压服从 Raoult 定律。

根据式(4.2.1)，$x_A=1-x_B$，代入可转化为

$$p_A^*-p_A=\Delta p_A=p_A^*x_B \quad (x_A\rightarrow 1 \text{ 或 } x_B\rightarrow 0) \tag{4.2.2}$$

显然，定温下二元稀溶液的溶剂蒸气压的降低值 $p_A^*-p_A$ 与溶质的摩尔分数 x_B 成正比，比例系数为 p_A^*，而其相对降低值 $\Delta p_A/p_A^*=x_B$，即仅与溶质的摩尔分数 x_B 有关，而与溶质的性质和种类无关，这种溶剂的某种物理性质的改变值仅

依赖于溶质的相对数量，而与溶质本身性质无关的规律，常称之为依数性，这是很容易从微观角度解释的。以蒸气压为例，不同溶剂的蒸气压之大小是由液体分子间相互作用所决定，稀溶液中溶质分子极少，溶剂分子间的相互作用几乎不受溶质分子之影响，但单位体积内的溶剂分子数较纯溶剂时减少了，因而蒸气压降低了，但浓度增大时，就会偏离这一规律。

Raoult 定律应用十分广泛，将在适当的章节介绍，现介绍在测定非挥发性溶质分子量方面的应用。

设溶剂 A 和溶质 B 的物质的量、质量、摩尔质量分别为 n_A、m_A、M_A、n_B、m_B、M_B，根据式(4.2.2)，

$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{m_B/M_B}{m_A/M_A + m_B/M_B}$$

当为稀溶液时，$n_B \ll n_A$，则上式可简化为

$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B = \frac{m_B M_A}{m_A M_B}$$

则

$$M_B = M_A \frac{m_B}{m_A} \frac{p_A^*}{(p_A^* - p_A)} \tag{4.2.3}$$

根据式(4.2.3)不仅可测定溶质的相对分子质量，也可确定溶质在该溶剂中的存在形态。

例 有一个不知道分子式的碳氢化合物，元素分析结果表明，碳与氢的质量分数依次为 0.9434 和 0.0566，今将该化合物 0.5455 g 溶解在 25.00 g CCl_4 内，未知物不挥发，测得 292 K 时溶液的蒸气压 p = 11 189 Pa，而 $p_A^*(CCl_4)$ = 11 401 Pa，请确定该化合物之分子式。

解 将题给数据代入式(4.2.3)，可得

$$M_B = 180.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{n_C}{n_H} = \frac{0.9434/12}{0.0566/1.008} = \frac{7}{5}$$

$$x(7 \times M_C + 5 \times M_H) = x(7 \times 12.00 + 5 \times 1.008) = 180.5$$

$$x = 2$$

故知未知化合物之分子式为 $C_{14}H_{10}$。

§4.3 Henry 定律

根据实验发现,气体物质在液体中的溶解度随气体的平衡压力的增大而增加,随温度升高而减少,1830 年 Henry W 提出定量规律为:

定温下,气体在液体中的溶解度 x_B 与该气体在液面上的平衡分压 p_B 成正比,其定量关系为

$$p_B = kx_B \quad (x_B \to 0) \tag{4.3.1}$$

式中 x_B 为被溶解的气体物质在溶液中的摩尔分数,比例常数 k 称为 Henry 常数,与温度有关,是溶质及溶剂性质共同的表现。

在稀溶液时,二元溶液溶质的摩尔分数 x_B、质量摩尔浓度 m_B 和物质的量浓度 c_B 间存在下列关系,

$$x_B = M_A m_B = (M_A/\rho_0)c_B \tag{4.3.2}$$

因此,Henry 定律可表示为

$$p_B = kx_B = k_m m_B = k_c c_B \tag{4.3.3}$$

式中

$$k = (1/M_A)k_m = (\rho_0/M_A)k_c \tag{4.3.4}$$

例 当潜水员由深水急速上升到水面,氮的溶解度降低,在血液中形成气泡阻塞血液流通,这就是"潜函病"。假设氮在血液中的溶解度与水中相同,在 $p=101.3$ kPa 时,$c(N_2)=1.39\times10^{-5}$kg(N_2)/kg(H_2O),一个人身体中有 3 kg 血。在 20℃下,人从 60 m 深水中急速上升,请求在人的血液中形成的氮气泡体积有多大?半径为多少?

解 由于呼吸的空气中的氧气被人体完全吸收,故平衡时氮气的压力应为 $p(N_2)=101.3\ \text{kPa}\times0.8=81.0\ \text{kPa}$。

根据 $p(N_2)=k_c c(N_2)$,可得 Henry 常数 k_c:

$$k_c = \frac{p(N_2)}{c(N_2)} = \frac{1.013\times10^5\ \text{Pa}\times0.8}{1.39\times10^{-5}\ \text{kg}(N_2)/\text{kg}(H_2O)}$$
$$=5.81\times10^9\ \text{Pa}\cdot\text{kg}(H_2O)/\text{kg}(N_2)$$

60 m 深水中的压力 p_B 及血液中溶解氮的浓度 c_B 为

$$p_B = \rho_1 gh = 60\ \text{m}\times998\ \text{kg/m}^3\times9.81\ \text{m/s}^2 = 5.87\times10^5\ \text{Pa}$$
$$c_B = p_B/k_c = 5.87\times10^5\times0.8\ \text{Pa}/5.81\times10^9\ \text{Pa}\cdot\text{kg}(H_2O)/\text{kg}(N_2)$$

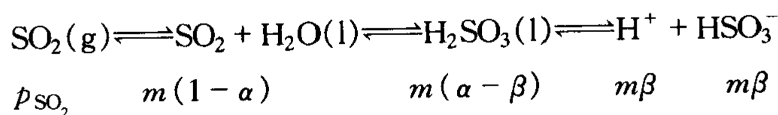
$$=8.1\times10^{-5}\ \text{kg}(N_2)/\text{kg}(H_2O)$$

设氮气为理想气体,溶解的氮气总量为 $3c_B$,其中减压时释放的氮气转化为 20℃及 1.013×10^5 Pa 压力下的气泡体积 V 为

$$V=\frac{nRT}{p}$$
$$=\frac{[3\ \text{kg}\times8.1\times10^{-5}\ \text{kg}(N_2)\cdot\text{kg}^{-1}(H_2O)/28\times10^{-3}\text{kg}(N_2)\cdot\text{mol}^{-1}]}{1.013\times10^5\ \text{Pa}}$$
$$\times\frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times293\ \text{K}}{1.013\times10^5\ \text{Pa}}$$
$$=2.05\times10^{-4}\ \text{m}^3=\frac{4}{3}\pi r^3$$
$$r=0.037\ \text{m}=3.7\ \text{cm}$$

计算结果表明,如此大的气泡足以堵塞人体血管而阻滞血液流通以致造成死亡。

必须指出,只有溶质的分子形态在气相和在溶液中相同时 Henry 定律才适用,如果溶质分子在溶液中发生聚合、解离或与溶剂形成化合物时,这时可认为发生了化学反应,应由化学平衡规律来解决,而对于在溶液中未发生聚合、解离等的部分可应用亨利定律。如 $SO_2(g)$溶于 $CHCl_3$,因分子形态未变化,可以直接应用 Henry 定律,而溶于水中则不然,因为



$$SO_2(g)\rightleftharpoons SO_2+H_2O(l)\rightleftharpoons H_2SO_3(l)\rightleftharpoons H^++HSO_3^-$$
$$p_{SO_2}\qquad m(1-\alpha)\qquad m(\alpha-\beta)\qquad m\beta\qquad m\beta$$

即未解离的 $SO_2(l)$浓度为 $m(1-\alpha)$,故 Henry 定律为

$$p_{SO_2}=k_m m(1-\alpha)\tag{4.3.5}$$

Raoult 定律与 Henry 定律形式上虽然相似,但实际上不同,可作如下对比:

Raoult 定律:$p_A=p_A^*x_A$

Henry 定律:$p_B=kx_B$

当为纯物质时,即 $x_A\to1$,$p_A=p_A^*$ 而 $x_B\to1$ 时,$p_B=k\neq p_B^*$,即与溶剂不同,Henry 常数并不等于纯溶质液体在该温度时之饱和蒸气压 p_B^*,这是因为溶质分子与溶剂分子的相互作用力不同所造成的。如果说溶剂在一定条件下可以纯态存在,而对挥发性溶质在溶液中总存在溶剂分子的作用,当溶剂分子对溶质分子的作用力大于溶质分子间的作用时,则 $k<p_B^*$,反之则 $k>p_B^*$。只有当溶剂分子与溶质分子的作用力等于溶质分子间或溶剂分子间作用力时,$k\approx p_B^*$,这时 Henry 定律与 Raoult 定律就变为一个规律,这就是理想溶液。

§4.4 理想液体混合物物质的化学势等温式

当液体混合物(以下简称溶液)由物质 1、2、…、r 组成,假设溶液中每一种物质在全部浓度范围内都遵守 Raoult 定律,则

$$p_B = p_B^* x_B \quad (B=1,2,\cdots,r) \tag{4.4.1}$$

式中 p_B 为物质 B 在气相中的平衡分压力,x_B 为溶液中物质 B 的摩尔分数,p_B^* 为纯物质 B 与溶液同温时的蒸气压。

根据相平衡条件,溶液上的混合理想气体中物质 B 的化学势应等于溶液中物质 B 的化学势,即

$$\begin{aligned}\mu_B^l(T,p,n_1^l,n_2^l,\cdots,n_r^l) &= \mu_B^g(T,p_B) = \mu_B^{\ominus g}(T) + RT\ln(p_B/p^\ominus)\\ &= \mu_B^{\ominus g}(T) + RT\ln(p_B^* x_B/p^\ominus)\\ &= \mu_B^{*g}(T,p_B^*) + RT\ln x_B\\ &= \mu_B^{*l}(T,p_B^*) + RT\ln x_B\end{aligned} \tag{4.4.2}$$

由于 $\mu_B^{*l}(T,p) - \mu_B^{*l}(T,p_B^*) = \int_{p_B^*}^{p} V_B^*(T,p)\mathrm{d}p$,因此式(4.4.2)可写作

$$\mu_B^l(T,p,n_1^l,n_2^l,\cdots,n_r^l) = \mu_B^{*l}(T,p) + RT\ln x_B - \int_{p_B^*}^{p} V_B^*(T,p)\mathrm{d}p \tag{4.4.3}$$

考虑到凝聚相物质的化学势受压力影响很小(κ 值很小),压力不太高时,$\int_{p_B^*}^{p} V_B^*(T,p)\mathrm{d}p \approx 0$,则式(4.4.3)即为

$$\mu_B^l(T,p,n_1^l,n_2^l,\cdots,n_r^l) = \mu^{*l}(T,p) + RT\ln x_B \tag{4.4.4}$$

式中 $\mu^{*l}(T,p)$是纯物质 B 液体在 T、p 状态下的化学势,称为溶液中物质 B 的标准态化学势。与式(3.2.5)对照两式相似,为了在热力学上对气态,液态和固态混合物作统一处理,理想溶液定义如下:

各物质的化学势在全部浓度范围内都遵守 $\mu_B^l(T,p,n_1^l,n_2^l,\cdots,r_r^l) = \mu^{*l}(T,p) + RT\ln x_B$的溶液称为理想溶液。

这一定义与认为所有组分在全部浓度范围内遵过 Raoult 定律为理想溶液是有差别的,之所以不直接从式(4.4.4)定义理想溶液,而从 Raoult 定律出发,在于强调热力学的实验背景。

与理想混合气体的热力学性质相似,理想溶液在 T、p 不变时具有以下关

系：

$$V_B^l = V_B^{*l},\quad H_B^l = H_B^{*l},\quad U_B^l = U_B^{*l}$$
$$S_B^l = S_B^{*l} - R\ln x_B^l \quad G_B^l = G_B^{*l} + RT\ln x_B^l \tag{4.4.5}$$

可证明如下：根据式(4.4.4)

$$V_B^l = (\partial\mu_B^l/\partial p)_{T,x_C^l} = (\partial\mu_B^{*l}/\partial p)_T = V_B^{*l}$$
$$G^l = \sum n_B^l G_B^l = \sum n_B^l \mu_B^l = \sum n_B^l \mu_B^{*l} + RT\sum n_B^l \ln x_B^l$$
$$= G^{*l} + RT\sum n_B \ln x_B^l$$
$$\Delta_{mix}G_m^l = G_m^l - G_m^{*l} = RT\sum x_B^l \ln x_B^l \tag{4.4.6}$$
$$\left(\frac{\partial\mu_B^l}{\partial T}\right)_{p,x_c} = \left(\frac{\partial\mu_B^*}{\partial T}\right)_p + R\ln x_B^l$$
$$-S_B^l = -S_B^{*l} + R\ln x_B^l$$
$$\Delta_{mix}S_m^l = S_m^l - S_m^{*l} = \sum x_B^l S_B^l - \sum x_B^l S_B^{*l} = -R\sum x_B \ln x_B^l \tag{4.4.7}$$

由式(4.4.6)及式(4.4.7)可知，二元混合物时，$x_B = \frac{1}{2}$，$\Delta_{mix}G_m$ 为最小，$\Delta_{mix}S_m$ 为最大，作 $\Delta_{mix}S_m/R$，$\Delta_{mix}H_m/RT$ 及 $\Delta_{mix}G_m/RT$ 对 x_B 图，如图 4.4.1。从图中可知，两种性质上相似的纯物质等温等压混合成理想溶液时，$\Delta_{mix}G_m$ 总是小于零，因而能完全互溶，由于 $\Delta_{mix}H_m = 0$，$\Delta_{mix}G_m = -T\Delta_{mix}S_m$，即 $\Delta_{mix}G_m$ 完全是由熵因素所决定，这些为相似相溶原理提供了热力学依据，$\Delta_{mix}H_m \neq 0$，则 $\Delta_{mix}G_m$ 取决于熵及焓二个因素。当 $\Delta_{mix}H_m < T\Delta_{mix}S_m$ 时，$\Delta_{mix}G_m < 0$，等温等压下尚能互溶，但当 $\Delta_{mix}H_m > T\Delta_{mix}S_m$，$\Delta_{mix}G_m > 0$，两物质就难溶或不溶了。

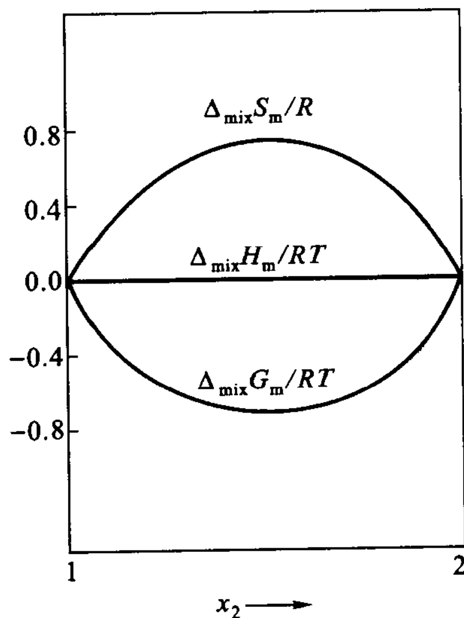


图 4.4.1　理想二元溶液的混合摩尔量与组成的关系

以上讨论中，假设溶液中各组分都有相同形式化学势等温式，他们均以相同温度、压力下的纯物质作为标准态，因此严格地说是属于理想液体混合物，而这些规律及方法同样适用于理想固态混合物(理想固溶体)，只是为了叙述方便本书将其简写为“理想溶液”或“理想固溶体”而已。

§4.5 理想稀溶液

今研究A(溶剂)及B(溶质)两种物质组成的二元稀溶液,其中溶剂A服从Raoult定律,而溶质B服从Henry定律,如图4.5.1,由于各自遵循的规律不同,就必须采用不同的标准态和化学势等温式。

对于溶剂A,由于服从Raoult定律,于是可按照§4.4中导出式(4.4.4)的方法得到溶剂A之化学势等温式:

$$\mu_A^l(T,p,x_A)=\mu_A^{*l}(T,p)+RT\ln x_A^l \quad (x^l\to 1) \quad (4.5.1)$$

式中$\mu_A^{*l}(T,p)$是纯物质A在T、p状态下的化学势,称为溶剂标准态化学势。

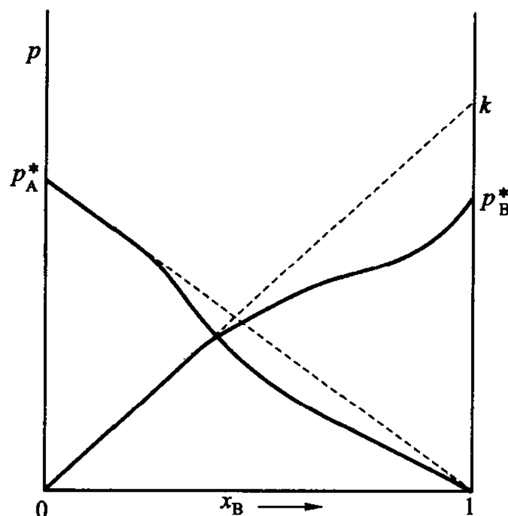


图4.5.1 理想稀溶液蒸气压-组成图

挥发性溶质B服从Henry定律,设蒸气相为理想混合气体,依据相平衡条件,

$$\begin{aligned}\mu_B^l(T,p,x_B)&=\mu_B^g(T,p_B)=\mu_B^{\ominus g}(T)+RT\ln(p_B/p^\ominus)\\&=\mu_B^{\ominus g}(T)+RT\ln(kx_B/p^\ominus)\\&=\mu_B^{\ominus g}(T)+RT\ln(k/p^\ominus)+RT\ln x_B\\&=\mu_B^{*g}(T,p=k)+RT\ln x_B \qquad (4.5.2)\end{aligned}$$

式中$\mu_B^{*g}(T,p=k)$是纯溶质B在T、$p=k$(Henry常数)状态下的化学势,由图4.5.1可见,纯B时其平衡蒸气压为$p_B^*\neq k$,$p=k$是稀溶液时根据Henry定律外推到$x_B=1$时的一种虚拟状态,即稀溶液时,当$x_B=1$时是这样两种状态量平衡:

$$B^*(g,T,p=k)=B^*(l,T,p,\text{hyp})$$

hyp是指虚拟态或假想态,因为$x_B=1$,T、p时的真实状态与T、p_B^*的气态成平衡。今气态为T、$p=k$时与之成平衡的纯B液态一定与真实状态不一样,是根据Henry定律外推而得到的并不存在的状态,据此将$\mu_B^{*g}(T,p=k)=\mu_B^{*l}(T,p,\text{hyp})$代入式(4.5.2),可得

$$\mu_B^l(T,p,x_B)=\mu_B^{*l}(T,p,\text{hyp})+RT\ln x_B \qquad (x_B\to 0) \qquad (4.5.3)$$

式中 $\mu_B^{*l}(\text{hyp},T,p)$ 假想的液态纯溶质 B 处在溶液温度 T 和压力 p 的状态且具有 Henry 常数值的蒸气压的化学势，是溶质的标准态化学势，由此可给出理想稀溶液的热力学定义：

稀溶液中溶剂遵守化学势等温式 $\mu_A^l(T,p,x_A)=\mu_A^{*l}(T,p)+RT\ln x_A$ $(x_A\to 1)$ 及溶质遵守化学势等温式 $\mu_B^l(T,p,x_B)=\mu_B^{*l}(\text{hyp},T,p)+RT\ln x_B$ $(x_B\to 0)$ 时，这类稀溶液称为理想稀溶液。

理想溶液和理想稀溶液是研究溶液热力学时两个典型的而又有区别的理论模型，他们的化学势等温式在形式上相似，本质上有差别，不妨对比如表 4.5.1。

表 4.5.1 理想溶液与理想稀溶液比较表

	理想液体混合物（理想溶液）	理想稀溶液	
		溶剂	溶质
化学势等温式及适用范围	$\mu_B=\mu_B^*+RT\ln x_B$ $x_B:0\to 1$	$\mu_A=\mu_A^*+RT\ln x_A$ $x_A:\to 1$	$\mu_B=\mu_B^*(\text{hyp})+RT\ln x_B$ $x_B:\to 0$
标准态	与混合物的 T、p 相同的纯液体 B	与溶液的 T、p 相同的纯液体 A	与 T、$p_B^*=k$ 的理想气体达平衡的纯物质 B 的假想态

§4.6 实际溶液物质的化学势等温式

根据实验得到的 Raoult 定律推出了理想溶液及物质的化学势等温式，如果溶液的各组分在全部浓度范围内遵守 Raoult 定律，且与之成平衡的蒸气为理想气体，则应该属理想溶液，其蒸气压－组成图如图 4.6.1。但实际溶液并不都是这样，其蒸气压－组成图如图 4.6.2 及图 4.6.3。

在发生正偏差的溶液的蒸气压组成图（图 4.6.2）中，溶液中各组分在蒸气相的平衡分压大于按 Raoult 定律的计算值，即 $p_A>p_A^*x_A$，$p_B>p_B^*x_B$，则平衡蒸气压 $p=p_A+p_B>p_A^*x_A+p_B^*x_B$，这些组分的化学势大于或等于（在稀溶液时往往是这样）同浓度下理想溶液中的化学势，当由纯物质混合成溶液时在实验上往往表现为吸热及体积增大。在强正偏差的情况下，总蒸气压曲线会出现最高点，属于这一类型的体系如 $C_6H_6-CH_3COCH_3$、CH_3OH-H_2O、$CH_3OH-CHCl_3$、CCl_4-SiCl_4 等。

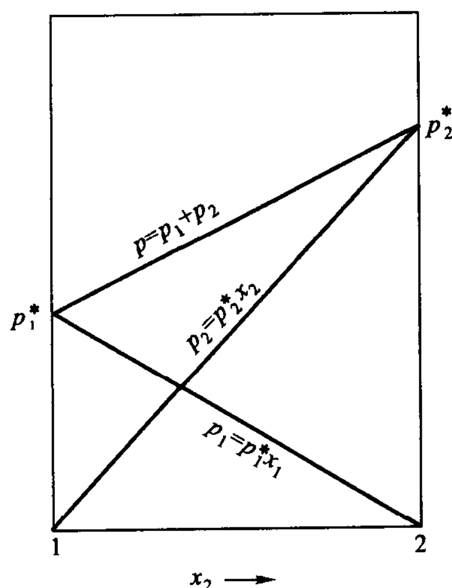


图 4.6.1 Raoult 定律的图形表示

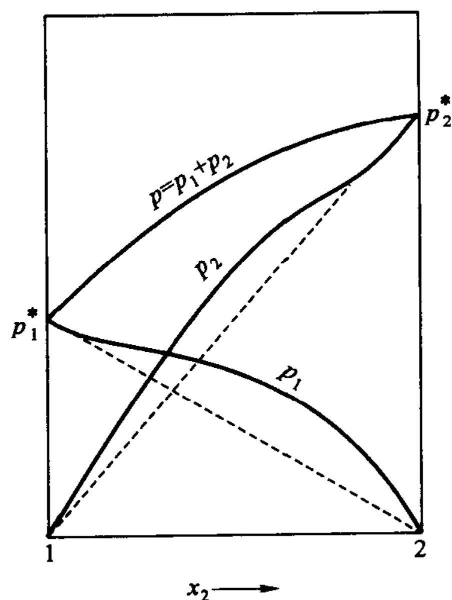


图 4.6.2 发生正偏差溶液的蒸气压－组成图

在发生负偏差的溶液蒸气压－组成图(图 4.6.3)中,溶液中各组分在蒸气相的平衡分压小于按 Raoult 定律的计算值,$p_A < p_A^* x_A$,$p_B < p_B^* x_B$,而且总平衡蒸气压 $p = p_A + p_B < p_A^* x_A + p_B^* x_B$,溶液中各组分的化学势将小于或等于(稀溶液时)同浓度下理想溶液中的化学势。在由纯液体混合为负偏差的溶液时,在实验上表现为放热且体积减少,在强负偏差情况下,总蒸气压图会出现最低点,属于这一类型的体系有 $CHCl_3 - CH_3COCH_3$、$CH_3COOH - H_2O$ 等。

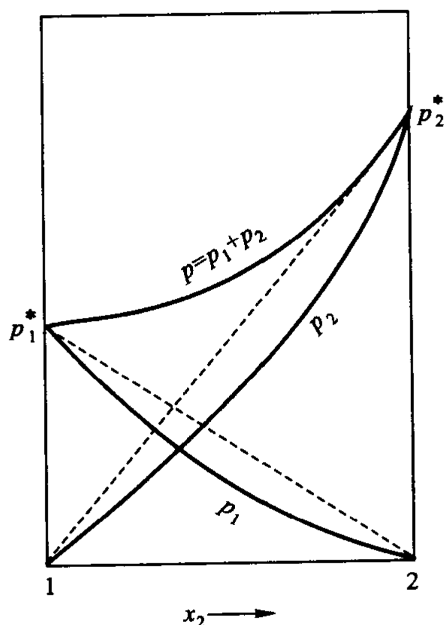
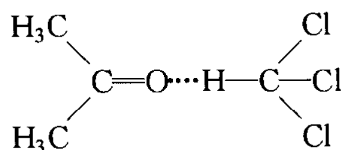


图 4.6.3 发生负偏差溶液的蒸气压－组成图

对造成这些偏差的微观解释是由于液体分子间的作用力 f 的变化。设溶液由 A、B 两种分子组成,若不同分子 A、B 间吸引力 f_{AB}大于同种分子间的吸引力 f_{AA}及 f_{BB},特别是 A 和 B 分子间由于化学作用力形成化合物,发生缔合,则会产生负偏差,发生放热及体积变小现象,如 $CH_3COCH_3 - CHCl_3$ 体系,分子间会形成氢键而缔合。



根据相似的理由可以解释正偏差，当 $f_{AB}<f_{AA}$ 或 f_{BB} 时，由纯物质形成溶液时会发生吸热及体积增大，当这种倾向扩大到一定程度有可能会发展到不互溶的现象。

由上分析，对理想溶液发生偏差的实际溶液体系的化学势等温式也存在差别。1907 年，Lewis 仿照实际气体提出的逸度的概念，用活度 a_B 来代替 x_B 以使实际溶液的化学势等温式与理想溶液的一致。

根据理想溶液物质的化学势 μ_B^{id} 等温式(4.4.4)：

$$\mu_B^{id}(T,p,x_C)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln x_B$$

可写出实际溶液物质的化学势等温式：

$$\mu_B(T,p,x_C)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln a_B \tag{4.6.1}$$

将二式相减，可得在相同温度、压力、组成时实际溶液与理想溶液中同一物质 B 的化学势的差值：

$$\mu_B(T,p,x_C)-\mu_B^{id}(T,p,x_C)=RT\ln(a_B/x_B) \tag{4.6.2}$$

若定义活度系数 γ_B；

$$\gamma_B=a_B/x_B \tag{4.6.3}$$

则式(4.6.1)变为

$$\mu_B(T,p,x_C)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln\gamma_B x_B \tag{4.6.4}$$

显然，γ_B 是实际溶液中物质 B 化学势偏离理想溶液时偏离程度的度量，$\gamma_B=1$ 即属理想溶液，$\gamma_B\neq1$ 即为非理想溶液，γ_B 是 T、p、x_C 的函数，这样就把求实际溶液物质 B 的化学势转变为求 a_B、γ_B 的问题。

§4.7　活度和活度系数

众所周知，化学势的绝对值并不知道，根据化学热力学中求相对值的办法，就必须选定一个标准态($a_B=1$)作为化学势确定的起点(基点)，但由于溶液中组分浓度有多种表示法，决定了标准态选择的多样性。正如前面介绍的，标准态

有时是假想的，为了能求得活度系数还必须选定使 $\gamma_B=1$ 的参考态（真实存在的、无限接近理想溶液性质的状态）。以下分别介绍四种活度的定义及相应的标准态、参考态。

1. 以摩尔分数表示浓度，且溶液中各物质以相同的方式处理，这种定义法主要应用于能以任意比例完全互溶的溶液各组分的化学势等温式及溶剂、溶质按不同方式处理的溶液中溶剂的化学势等温式。为了使不同活度定义保持逻辑上的一致性及显示相对活度的性质，定义标准态的活度为 $a_B^\ominus$，标准态化学势 $\mu_B^\ominus(T,p)$与气相不同，此处符号 $\ominus$ 并不一定指压力为 $p^\ominus$ 的状态，只是一个标准态的符号。

今选择与溶液同温同压的纯物质 B 液体为该物质 B 活度的标准态，可得溶液中任一物质 B 的活度（定义 Ⅰ）为

$$a_B=a_B^\ominus\exp[(\mu_B(T,p,x_C)-\mu_B^\ominus(T,p))]/RT$$

$$a_B^\ominus=1,\text{且 } x_B\to 1 \text{ 时}, a_B=x_B(\gamma_B=1) \tag{4.7.1}$$

根据式(4.6.3)，$\gamma_B=a_B/x_B$，代入式(4.7.1)可得：

$$\mu_B(T,p,x_C)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln(a_B/a_B^\ominus) \tag{4.7.2}$$

$$\mu_B(T,p,x_C)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln\gamma_B x_B \tag{4.7.3}$$

$$\mu_B(T,p,x_C)=\mu_B(\text{id},T,p,x_C)+RT\ln\gamma_B \tag{4.7.4}$$

以上各式对理想及非理想溶液均适用，只是理想溶液时，$a_B=x_B$，$\gamma_B=1$。

由式(4.7.4)可知，γ_B 反映了物质 B 在实际溶液中与理想溶液中的化学势的偏差，是从单个物质 B 上刻画溶液非理想程度的宏观物理量。

由式(4.7.1)可见，一种活度的定义包括三个组成部分：活度的定义式，标准态($a_B^\ominus=1$)，参考态($\gamma_B=1$)。定义 Ⅰ 中的标准态与参考态是一致的，是真实状态。

2. 当溶质为固体或气体，或虽为液体但只能部分溶解于溶剂，就不能如定义 Ⅰ 那样选纯液态溶质的真实状态为标准态。这时，溶剂仍然可以选定义 Ⅰ，但溶质就要依据浓度的不同表示法及稀溶液性质来定义活度及确定标准态及参考态。

当溶质与溶剂均以摩尔分数表示溶液浓度时，活度（定义 Ⅱ）为：溶剂活度的定义如定义 Ⅰ，溶质 B 活度的定义为

$$a_{x,B}=a_{x,B}^\ominus\exp[\{\mu_B(T,p,x_C)-\mu_B^*(\text{hyp},T,p)\}]/RT \tag{4.7.5}$$

活度的标准态是假想的（用 hyp 表示，下同）、具有 Henry 常数 k 那样大的蒸气压的纯溶质液体在 T、p 下的状态，其化学势为 $\mu_B^*(\text{hyp},T,p)$，溶质在标

准状态下的活度 $a_B^\ominus=1$，活度系数的参考态为 $x_B\to 0$（无限稀释溶液）时，$a_B=x_B$，$\gamma_B=1$。

根据定义Ⅱ可写出溶剂及溶质的化学势等温式：

$$\mu_A(T,p,x_C)=\mu_A^*(T,p)+RT\ln a_{x,A}=\mu_A^*(T,p)+RT\ln(\gamma_{x,A}x_A) \quad (4.7.6)$$

$$\mu_B(T,p,x_C)=\mu_B^*(\text{hyp},T,p)+RT\ln a_{x,B}=\mu_B^*(\text{hyp},T,p)+RT\ln(\gamma_{x,B}x_B) \quad (4.7.7)$$

关于定义Ⅱ中溶质活度的标准态示意于图 4.7.1，根据式(4.7.5)，a_A、a_B、γ_A、γ_B 均是无量纲的强度量，一般都是 T、p、x_C 的函数。

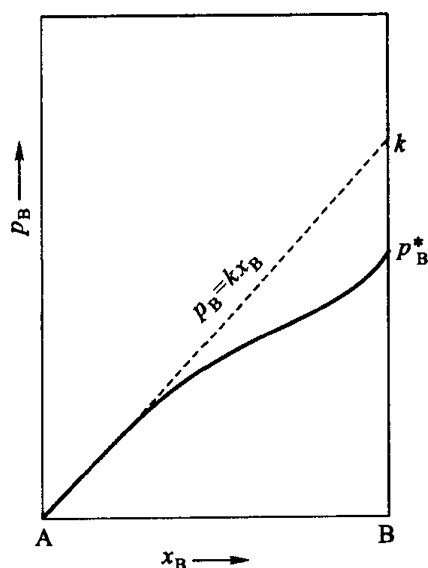


图 4.7.1　溶质 B 的 p_B-x_B 图

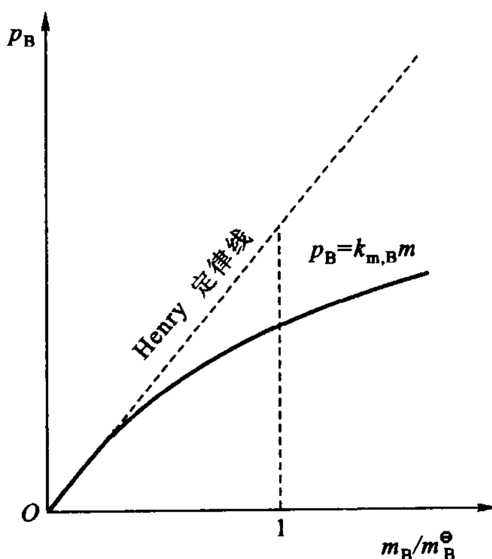


图 4.7.2　溶质 B 的 p_B-m_B 图

3．当溶质以质量摩尔浓度表示成分浓度时的活度（定义Ⅲ）为：溶剂 A 的活度仍按式(4.7.1)的定义Ⅰ，溶质 B 的活度的定义为

$$a_{m,B}=a_{m,B}^\ominus\exp[\{\mu_B(T,p',x_C)-\mu_B^\triangle(\text{hyp},T,p,m_B^\ominus)\}]/RT \quad (4.7.8)$$

活度的标准态是假设溶质服从 Henry 定律的 $m_B^\ominus=1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的溶液，且与所研究的溶液有相同的温度和压力，$a_{m,B}^\ominus=m_B^\ominus=1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，活度系数的参考态为 $m_B\to 0$ 时，$a_{m,B}=m_B$，$\gamma_{m,B}=1$。

根据式(4.7.8)，溶剂 A 的化学势等温式为式(4.7.6)，在 $\gamma_{m,B}=a_{m,B}/m_B$ 时溶质 B 的化学势等温式为

$$\begin{aligned}\mu_B(T,p,x_C)&=\mu_B^\triangle(\text{hyp},T,p,m_B^\ominus)+RT\ln(a_{m,B}/a_{m,B}^\ominus)\\&=\mu_B^\triangle(\text{hyp},T,p,m_B^\ominus)+RT\ln(\gamma_{m,B}m_B/m_B^\ominus)\end{aligned} \quad (4.7.9)$$

以上 a_A、γ_A、$\gamma_{m,B}$均是无量纲的强度量，但 $a_{m,B}$是有量纲的，单位是 $mol\cdot kg^{-1}$，是 T、p、x_C 的函数。

溶质 B 的蒸气压 p_B 与 m_B 关系及溶质 B 的标准态示于图 4.7.2。由图可知，标准态时溶质的平衡蒸气压 $p_B = k_{m,B}m_B^{\ominus}$，数值上等于 Henry 常数，而溶质 $m_B^{\ominus} = 1\ kg\cdot mol^{-1}$时的真实平衡蒸气压不等于 $k_{m,B}$，故此时之标准态是虚拟态。

4. 溶质以物质的量浓度 c_B 表示时，活度(定义Ⅳ)为：溶剂 A 的活度按定义Ⅰ，溶质 B 的活度定义为

$$a_B = a_{c,B}^{\ominus}\exp[\{\mu_B(T,p,x_C) - \mu_B^{\square}(\text{hyp},T,p,c_B^{\ominus})\}]/RT \tag{4.7.10}$$

活度的标准态是假设溶质服从 Henry 定律的 $c_B^{\ominus} = 1\ mol\cdot dm^{-3}$的溶液，且与溶液有相同的温度和压力，$a_{c,B}^{\ominus} = c_B^{\ominus} = 1\ mol\cdot dm^{-3}$。活度系数为参考态 $c_B \to 0$ 时，$a_B = c_B$，$\gamma_{c,B} = 1$。

根据定义Ⅳ，溶剂 A 的化学势等温式同式(4.7.6)，在 $\gamma_{c,B} = a_{c,B}/c_B$ 时，溶质 B 的化学势等温式为

$$\begin{aligned}\mu_B(T,p,x_C) &= \mu_B^{\square}(\text{hyp},T,p,c_B^{\ominus}) + RT\ln(a_{c,B}/a_{c,B}^{\ominus}) \\ &= \mu_B^{\square}(\text{hyp},T,p,c_B^{\ominus}) + RT\ln(\gamma_{c,B}c_B/c_B^{\ominus})\end{aligned} \tag{4.7.11}$$

以上四种活度的定义中，溶剂是选真实纯液体为标准态，而溶质则按不同浓度表示法选不同的状态作为标准态，从而就有不同的活度定义，致使活度的数值、单位及物理含义各不相同。但同一个状态的化学势不会因选择不同的标准态，其绝对值发生变化，所不同的是化学势与标准态化学势的差值。

还应指出，上述的活度标准态中之 p 并没有限定 $p = p^{\ominus}$。若选定一种标准态，除了上述标准态的规范外，再指定 $p = p^{\ominus}$，即 $\mu_A^{\ominus}(T) = \mu_A^*(T,p^{\ominus})$，$\mu_B^{\ominus}(T) = \mu_B^*(T,p^{\ominus})$，$\mu_B^{\ominus}(\text{hyp},T,m_B^{\ominus}) = \mu_B(\text{hyp},T,p^{\ominus},m_B^{\ominus})$，根据式(4.4.1)，可写出溶剂 A 及溶质 B 在 T、p、x_C 的化学势表达式如下：

$$\mu_A(T,p,x_C) = \mu_A^{\ominus}(T) + RT\ln(\gamma_A x_A) - \int_p^{p^{\ominus}} V_A^*(T,p)\mathrm{d}p \tag{4.7.12}$$

$$\begin{aligned}\mu_B(T,p,x_C) &= \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln(\gamma_B x_B) - \int_p^{p^{\ominus}} V_B^*(T,p)\mathrm{d}p \\ &= \mu_B^{\ominus}(\text{hyp},T,m_B^{\ominus}) + RT\ln\left(\frac{\gamma_{m,B},m_B}{m_B^{\ominus}}\right) - \int_p^{p^{\ominus}} V_B^*(\text{hyp},T,p,m_B)\mathrm{d}p\end{aligned} \tag{4.7.13}$$

右式最后一项对凝聚态的化学势影响极微。

§4.8 活度和逸度间的关系

作为理想液态混合物和理想稀溶液的热力学实验基础的 Raoult 定律及 Henry 定律，它们仅是压力与浓度之间的关系，因此将其推广到非理想体系时，可用逸度及活度代入而改造为适用于实际体系的一般性公式，如

	理想体系	实际体系	
Raoult 定律	$p_A = p_A^* x_A$	$f_A = f_A^* a_A = f_A^* \gamma_A x_A$	(4.8.1)
Henry 定律	$p_B = k x_B$	$f_B = k a_B = k\gamma_B x_B$	(4.8.2)

通过化学势等温式可找到活度与逸度、各种标准态的活度间的关系，从而提供了由气体物质的逸度求算溶液中物质的活度的方法。

根据气液相平衡之规律，当为纯液体与纯气体时，

$$\mu_B^{*l}(T,p) = \mu_B^{*g}(T,p_B^*) = \mu_B^{\ominus g}(\mathrm{id},T) + RT\ln(f_B^*/p^\ominus) \tag{1}$$

当为混合体系时

$$\mu_B^l(T,p,x_C) = \mu_B^g(T,p,y_C) \tag{2}$$

式中，y_C 为混合气体中的摩尔分数。

$$\mu_B^g(T,p,y_C) = \mu_B^{\ominus g}(\mathrm{id},T) + RT\ln(f_B/p^\ominus) \tag{3}$$

$$\mu_B^l(T,p,x_C) = \mu_B^{*l}(T,p) + RT\ln(a_B/a_B^\ominus) \tag{4}$$

将(1)式代入(4)式，可得

$$\begin{aligned}\mu_B^l(T,p,x_C) &= \mu_B^{\ominus g}(\mathrm{id},T) + RT\ln(f_B^*/p^\ominus) + RT\ln(a_B/a_B^\ominus)\\ &= \mu_B^\ominus(\mathrm{id},T) + RT\ln(f_B^* a_B/p^\ominus a_B^\ominus)\end{aligned} \tag{5}$$

根据(2)、(3)及(5)式可得：

$$\frac{f_B^* a_B}{p^\ominus a_B^\ominus} = \frac{f_B}{p^\ominus} \quad 或 \quad \frac{f_B}{f_B^*} = \frac{a_B}{a_B^\ominus} \tag{4.8.3}$$

f_B^* 是纯液体时平衡蒸气 B 在 T、p 时的逸度，即液体标准态 I 时的逸度，式(4.8.3)适用于混合物体系。

对于溶质有四种活度的定义，可以通过以下证明找到它们与逸度之关系。对于同一种溶质 B，

$$f_B = f_B^* a_B = k_{x,B} a_{x,B} = k_{m,B} a_{m,B} = k_{c,B} a_{c,B} \tag{6}$$

当 $a_{x,B} = a_{x,B}^\ominus$ 时，$k_{x,B} = f_{x,B}^\ominus$，$a_{m,B} = a_{m,B}^\ominus$ 时，$k_{m,B} = f_{m,B}^\ominus / m_B^\ominus$。 (7)

当 $a_{c,B}=a_{c,B}^{\ominus}$时，$k_{c,B}=f_{c,B}^{\ominus}/a_{c,B}^{\ominus}$，于是(6)式可改写为

$$f_B=f_B^* a_B/a_B^{\ominus}=f_{x,B}^{\ominus}a_{x,B}/a_{x,B}^{\ominus}=f_{m,B}^{\ominus}a_{m,B}/a_{m,B}^{\ominus}=f_{c,B}^{\ominus}a_{c,B}/a_{c,B}^{\ominus} \tag{8}$$

或改写为

$$\left.\begin{array}{ll}\dfrac{f_B}{f_B^{\ominus}}=\dfrac{a_B}{a_B^{\ominus}}, & \dfrac{f_{x,B}}{f_{x,B}^{\ominus}}=\dfrac{a_{x,B}}{a_{x,B}^{\ominus}}\\ \dfrac{f_{m,B}}{f_{m,B}^{\ominus}}=\dfrac{a_{m,B}}{a_{m,B}^{\ominus}}, & \dfrac{f_{c,B}}{f_{c,B}^{\ominus}}=\dfrac{a_{c,B}}{a_{c,B}^{\ominus}}\end{array}\right\} \tag{4.8.4}$$

实际上，式(4.8.4)即为式(4.8.3)的具体化，由此可求得不同标准态时的活度及活度系数之关系。当压力不大、气相可当作理想气体时，可得

$$\left.\begin{array}{ll}a_{x,B}=p_B/k_{x,B}, & \gamma_{x,B}=p_B/k_{x,B}x_B(\text{定义Ⅱ})\\ a_{m,B}=p_B/k_{m,B}, & \gamma_{m,B}=p_B/k_{m,B}m_B(\text{定义Ⅲ})\\ a_{c,B}=p_B/k_{c,B}, & \gamma_{c,B}=p_B/k_{c,B}c_B(\text{定义Ⅳ})\end{array}\right\} \tag{4.8.5}$$

应用式(4.3.2)及式(4.3.4)，可以得到在稀溶液时，

$$\frac{\gamma_{m,B}}{\gamma_{x,B}}=\frac{x_B}{M_A m_B}, \quad \frac{\gamma_{c,B}}{\gamma_{x,B}}=\frac{\rho_A x_B}{M_A c_B} \tag{4.8.6}$$

$$\frac{a_{m,B}/m_B^{\ominus}}{a_{x,B}}=\frac{1}{M_A m_B^{\ominus}}, \quad \frac{a_{c,B}/c_B^{\ominus}}{a_{x,B}}=\frac{\rho}{M_A c_B^{\ominus}} \tag{4.8.7}$$

例 今有溶质 B 与水形成一水溶液，298 K 时水的密度 $\rho_A=0.987\ g.cm^{-3}$，且 $\rho_A\approx\rho_B$。已知 $p_B^*=6.67$ kPa，Henry 常数 $k_x=20.0$ kPa，对于溶质 B，可以有四种活度定义 a_B、$a_{x,B}$、$a_{m,B}$、$a_{c,B}$及相应的活度系数，设气体可作理想气体处理。

(1) 请求四种活度间的关系；

(2) 求 $x_B=0$ 及 $x_B=1$ 时之活度及活度系数。

解 (1) $f_B=p_B=p_B^* a_B=k_x a_{x,B}$

$$a_B:a_{x,B}=k_x:p_B^*=3:1$$

根据式(4.8.7)，$(a_{m,B}/m_B^{\ominus})/a_{x,B}=1/(m_B^{\ominus}M_A)=1/(1.00\ mol\cdot kg^{-1}\times 18.00\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1})=55.6$

$$(a_{c,B}/c_B^{\ominus})/a_{x,B}=\rho_A/(c_B^{\ominus}M_A)=0.9970\ kg\cdot dm^{-3}/(18\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1}\times1.00\ mol\cdot dm^{-3})=55.4$$

$$\frac{a_B}{a_B^{\ominus}}:\frac{a_{x,B}}{a_{x,B}^{\ominus}}:\frac{a_{m,B}}{a_{m,B}^{\ominus}}:\frac{a_{c,B}}{a_{c,B}^{\ominus}}=3:1:55.6:55.4$$

(2) $x_B=0$ 时，$a_B=0, a_{x,B}=0, a_{m,B}/m_B^\ominus=0, a_{c,B}/c_B^\ominus=0$

$$\gamma_B=\frac{a_B}{x_B}=\frac{f_B/f_B^*}{x_B}=\frac{k_x x_B}{p_B^* x_B}=\frac{k_x}{p_B^*}=\frac{20.0}{6.67}=3$$

由于 $x_B=0$ 为参考态，故 $\gamma_{x,B}=1, \gamma_{m,B}=1, \gamma_{c,B}=1$。

当 $x_B=1$ 时，

$a_B=1$(标准态)，$\gamma_B=1$(参考态与标准态合一)

$a_{x,B}=f_{x,B}/f_{x,B}^\ominus=p_B^*(x_B=1)/k_{x,B}=6.67\ \text{kPa}/20.0\ \text{kPa}=0.333$

$\gamma_{x,B}=a_{x,B}/x_B=0.333/1=0.333$

$a_{m,B}/m_B^\ominus=a_{x,B}/(M_A m_B^\ominus)=0.333/(18.0\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$
$=18.5$

$\gamma_{m,B}=p_B/(k_{m,B}m_B)=0 \qquad (m_B=x_B/(1-x_B)M_A\to\infty)$

$a_{c,B}/c_B^\ominus=a_{x,B}\rho/(M_A c_B^\ominus)=18.4$

$\gamma_{c,B}=\rho x_B\gamma_{x,B}/(M_A c_B)=x_B\gamma_{x,B}M_B/M_A \qquad$ (M_B 未知，不能求)

(当 $x_B\to1$ 时，$c_B=\rho x_B/(M_A-x_BM_A+x_BM_B)=\rho/M_B$)

由上可知：活度将随标准态的选择而不同，活度系数还随参考态的变化而变化，可以等于、小于或大于 1，通过蒸气逸度求活度是常用的方法。

§4.9 溶剂与溶质活度的相互求算

在化学势等温式中可用活度及活度系数代替浓度，因此通过化学势等温式来研究化学平衡及相平衡必然要掌握活度及活度系数。而一切推导出的化学平衡及相平衡关系式必含有活度及活度系数，因此也就成为测定活度及活度系数的方法，如凝点降低、沸点升高、渗透压、分配系数、平衡常数等，这将在后面讨论。

通过气液平衡建立的活度及逸度的关系是求活度及活度系数的简便而常用的方法，以下介绍通过 Gibbs－Duhum 方程解决溶质、溶剂间互求活度及活度系数的方法。

对于 A 和 B 组成的二元溶液，在 T、p 一定时 Gibbs－Duhem 方程为：

$$x_A\text{d}\mu_A+x_B\text{d}\mu_B=0 \tag{4.9.1}$$

由于 $$x_A\text{dlg}x_A+x_B\text{dlg}x_B=0$$

通过 $$x_A\text{dlg}a_A+x_B\text{dlg}a_B=0 \tag{4.9.2}$$

可得 $$x_A\text{dlg}\gamma_A+x_B\text{dlg}\gamma_B=0 \tag{4.9.3}$$

式(4.9.2)和式(4.9.3)均属 Gibbs－Duhum 方程，通过该公式可进行 a_A、a_B、γ_A、γ_B 的互相求算，从何处入手就看实验测定何者容易，如从 a_B 求 a_A，由式(4.9.2)可得：

$$\mathrm{dlg}a_A = -\frac{x_B}{x_A}\mathrm{dlg}a_B$$

$$\lg a_A = -\int_{x_B\to 0}^{x_B}\frac{x_B}{x_A}\mathrm{dlg}a_B$$

由于 $x_B \to 0$，$a_B = x_B$，使 $\lg a_B \to -\infty$，给积分造成困难，于是采用式(4.9.3)：

$$\lg\gamma_A = -\int_{x_B\to 0}^{x_B}\frac{x_B}{x_A}\mathrm{dlg}\gamma_B \qquad (4.9.4)$$

作 $x_B/x_A - \lg\gamma_B$ 图，由曲线下的面积求不同浓度下的 γ_A 进而求 a_A。

反过来，也可从式(4.9.3)得 γ_B：

$$\lg\gamma_B = -\int_{x_B=0}^{x_B}\frac{x_A}{x_B}\mathrm{dlg}\gamma_A \qquad (4.9.5)$$

由于 $x_B \to 0$ 时 $x_A/x_B \to \infty$，直接积分有困难，为此在稀溶液范围内任选一参考点 x'_B，且暂用下限 x'_B代替无限稀($x_B \to 0$)时的下限，则

$$\lg\frac{\gamma_B}{\gamma'_B} = -\int_{\lg\gamma'_A}^{\lg\gamma_A}\frac{x_A}{x_B}\mathrm{dlg}\gamma_A \qquad (4.9.6)$$

具体步骤为，先作$(x_A/x_B) - \lg\gamma_A$图，固定 x'_B(任选)，取一系列 x_B 时的 $\lg(\gamma_B/\gamma'_B)$ 值，作 $\lg(\gamma_B/\gamma'_B) - x_B$ 图(如图 4.9.1)，外推到 $x_B = 0$ 时

$$\lg(\gamma_B/\gamma'_B)_{x_B=0} = \lg(1/\gamma'_B)$$

$$(x_B \to 0 \text{ 时}, \gamma_B = 1)$$

求得 γ'_B，再从$(x_A/x_B) - \lg\gamma_A$图求积分，以求得不同 x_B 值之 γ_B 值及 $a_B = \gamma_B x_B$ 值。

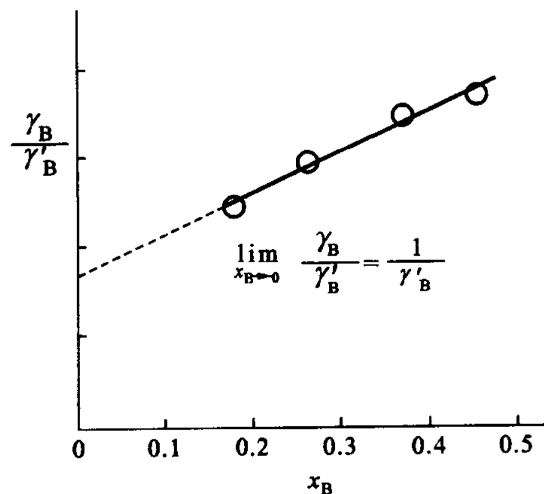


图 4.9.1 $\frac{\gamma_B}{\gamma'_B} - x_B$ 图

§4.10　Duhum－Margules方程

对于二元溶液,实验上发现,在溶液的蒸气压－组成图中存在以下规律:

(1) 二元溶液中组分A的蒸气压随它的浓度 x_A 增大而增高时,组分B的蒸气压必随 x_A 的增大而降低;

(2) 若组分A在全部浓度范围内Raoult定律成立,则组分B在全部浓度范围内Raoult定律也成立;

(3) 在某一浓度范围内,若溶剂遵守Raoult定律,则溶质在相同浓度范围内必遵守Henry定律。

这些规律反映了溶液中两个组分的某些性质及规律不是彼此无关,而是互相联系、相互制约的,这就是相关性,热力学完全可以证明这些规律的正确性。

在二元溶液温度、压力一定时,Gibbs－Duhum方程可写为 $n_A^l d\mu_A^l + n_B^l d\mu_B^l = 0$,在相平衡时,

$$\mu_A^l(T, p, x_A) = \mu_A^g(T, p_A) = \mu_A^{\ominus g}(T) + RT\ln(f_A/p^\ominus)$$
$$\mu_B^l(T, p, x_B) = \mu_B^g(T, p_B) = \mu_B^{\ominus g}(T) + RT\ln(f_B/p^\ominus)$$
$$d\mu_A^l = RT\ d\ln(f_A/p^\ominus)$$
$$d\mu_B^l = RT\ d\ln(f_B/p^\ominus)$$

代入Gibbs－Duhum公式:

$$n_A^l d\ln(f_A/p^\ominus) + n_B^l \ln(f_B/p^\ominus) = 0$$

方程两边除以 $n_A + n_B$,则

$$x_A\, d\ln(f_A/p^\ominus) + x_B\, d\ln(f_B/p^\ominus) = 0$$

分别对 x_A 或 x_B 偏微商,则

$$x_A\left\{\frac{\partial\ln(f_A/p^\ominus)}{\partial x_A}\right\}_{T,p} + x_B\left\{\frac{\partial\ln(f_B/p^\ominus)}{\partial x_A}\right\}_{T,p} = 0 \qquad (4.10.1)$$

由于　　$x_A + x_B = 1,\quad dx_A = -d\,x_B,$

$$x_A\left\{\frac{\partial\ln(f_A/p^\ominus)}{\partial x_A}\right\}_{T,p} - x_B\left\{\frac{\partial\ln(f_B/p^\ominus)}{\partial x_B}\right\}_{T,p} = 0 \qquad (4.10.2)$$

或改写为

$$\left\{\frac{\partial\ln(f_A/p^\ominus)}{\partial\ln x_A}\right\}_{T,p}=\left\{\frac{\partial\ln(f_B/p^\ominus)}{\partial\ln x_B}\right\}_{T,p} \tag{4.10.3}$$

式(4.10.1)—式(4.10.3)称之为 Duhum - Margules 方程,这些方程对溶液未加任何限制,若假设蒸气为理想气体,由式(4.10.1)可得

$$\frac{x_A}{p_A}\left(\frac{\partial p_A}{\partial x_A}\right)_{T,p}=-\frac{x_B}{p_B}\left(\frac{\partial p_B}{\partial x_A}\right)_{T,p} \tag{4.10.4}$$

若二元溶液中组分 A 的蒸气压随 x_A 增大而增高时,即 $(\partial p_A/\partial x_A)_{T,p}>0$,因 x_A、x_B、p_A、p_B 均为正值,由式(4.10.4)可得 $(\partial p_B/\partial x_A)_{T,p}<0$,即组分 B 的蒸气压随 x_A 的增大而减低(规律 1)。同理,可通过 Duhum - Margules 方程证明规律 2、规律 3。

§4.11 超额函数——兼谈偏离理想法

逸度、活度、逸度系数、活度系数的引入使非理想体系能保持理想体系的热力学公式简单统一的形式,使理想与非理想体系能用统一的概念与形式处理,在方法上采用的是:

非理想体系性质 = 反映非理想的性质 × 理想化体系性质(如 $a_B=\gamma_B x_B$)

实际上还有一种方法:

非理想体系性质 = 理想化体系性质 + 偏离理想的性质

以下介绍的超额函数即属此种方法。

定义:实际溶体的热力学量 L 与其理想化溶体的热力学量 L^{id} 之差称为该实际溶体的超额函数 L^E,即

$$L^E=L-L^{id} \quad 或 \quad L=L^{id}+L^E \tag{4.11.1}$$

如等温等压下由纯物质形成溶体时,

$$\Delta_{mix}L=L-\sum_i L_i^*$$

$$L^E=\Delta_{mix}L-\Delta_{mix}L^{id} \tag{4.11.2}$$

上式与定义式(4.11.1)是等价的,由于理想溶体的热力学性质由式(4.4.5)列出,若 n 为溶体的物质总量,则 $L_m^E=L^E/n$,可得摩尔超额函数,则

$$
\left.\begin{aligned}
G_m^E &= \Delta_{mix}G_m - RT\sum_i x_i \ln x_i \\
S_m^E &= -\left(\frac{\partial G_m^E}{\partial T}\right)_p = \Delta_{mix}S_m + R\sum_i x_i \ln x_i \\
H_m^E &= \Delta_{mix}H_m,\ U_m^E = \Delta_{mix}U_m,\quad V^E = \Delta_{mix}V_m \\
C_{p,m}^E &= \left(\frac{\partial H_m^E}{\partial T}\right)_p,\ \left(\frac{\partial G_m^E}{\partial p}\right)_T = V_m^E
\end{aligned}\right\} \tag{4.11.3}
$$

以上 H_m^E、V_m^E、G_m^E 可由实验求得。

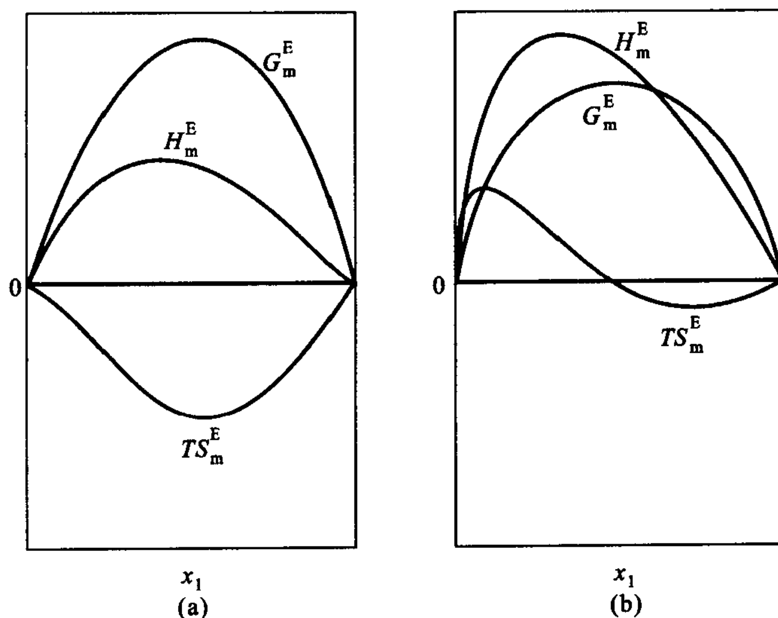


图 4.11.1　摩尔超额函数与组成的关系

(a) 乙醇(1)－异辛烷(2),(b) 乙醇(1)－苯(2)

在混合物时,以体系的温度、压力及与混合物中相同聚集态纯物质为标准态,不难从式(4.11.3)及式(4.7.4)推出超额函数与活度系数的下列关系:

$$
\left.\begin{aligned}
G_m^E &= RT\sum_i x_i \ln\gamma_i \\
H_m^E &= -RT^2\sum_i x_i\left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial T}\right)_{p,n} \\
S_m^E &= -R\sum_i x_i \ln\gamma_i - RT\sum_i x_i\left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial T}\right)_{p,n} \\
V_m^E &= RT\sum_i x_i\left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial p}\right)_{T,n} \\
\kappa^E &= -\frac{RT}{V_m}\sum x_i\left(\frac{\partial^2 \ln\gamma_i}{\partial p^2}\right)_{T,n}
\end{aligned}\right\} \tag{4.11.4}
$$

由上可见,超额函数的方法是将溶体当作一个整体来处理,而逸度与活度的方法是把溶体的各组分分别来处理,采用哪一种方法更合适应视具体溶体和已积累的数据来选择。

采用超额函数的方法可将混合物分为三类:

(1) 正规混合物:它是满足 $S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=0$ 的混合物,显然溶液的非理想性完全由焓效应所决定,即

$$G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}},\quad F_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=U_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}},\quad C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=0 \tag{4.11.5}$$

由于 $S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=0$,则

$$\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}=-\left(\frac{\partial \mu_i^{\mathrm{E}}}{\partial T}\right)_{p,n}=-\left\{\frac{\partial(RT\ln\gamma_i)}{\partial T}\right\}_{p,n}=0$$

说明 $RT\ln\gamma_i$ 与 T 无关,即

$$\ln\gamma_i\propto T^{-1},\quad 或\quad \ln\gamma_i=C(p,x)T^{-1} \tag{4.11.6}$$

即正规混合物中各物质的活度系数的对数与热力学温度成反比。

属于正规混合物的溶质一般是无极性和极性很小的溶质,碘、硫、磷、萘等溶于 CS_2、CCl_4、C_6H_{14}、C_6H_6 等不含羟基的溶剂中,虽不成理想溶液,但偏差极小。

(2) 无热混合物:它是满足 $H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=0$ 的混合物,高分子溶液近似属于这一类,其非理想性只是因其混合熵与理想值不同,而不是因其有热效应,其超额函数主要如下:

$$\left.\begin{aligned}&G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=-TS_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=RT\sum_i x_i\ln\gamma_i\\&H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=0,U_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=0,C_{p,\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=0\end{aligned}\right\} \tag{4.11.7}$$

很容易证明,无热混合物中各物质的活度系数 $\ln\gamma_i$ 与温度无关,$S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$ 与温度无关。

(3) 无形变混合物:它是满足 $V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=0$ 的混合物,不难得出:

$$\left.\begin{aligned}&V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=RT\sum_i x_i\left(\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial p}\right)_{T,n}=0\\&U_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=-RT^2\sum x_i\left(\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial T}\right)_{p,n}\\&F_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}=RT\sum_i x_i\ln\gamma_i\\&\kappa^{\mathrm{E}}=0\end{aligned}\right\} \tag{4.11.8}$$

可以证明,无形变混合物中各物质的活度系数 γ_i 与 p 无关,而且 U_m^E、H_m^E、S_m^E、G_m^E 等也与 p 无关。

显然,正规、无热和无形变三种混合物是非理想混合物的三种有用的极限情况,如果一个混合物兼有这三者的特性则为理想混合物,实际混合物都或多或少有所偏离。

描述溶剂的非理想行为也有应用渗透系数的,由于本书不拟从超额函数及渗透系数来展开讨论,所以此处不再介绍,有关内容可参阅专著。

参考资料及课外阅读资料

1. 傅鹰编著.化学热力学导论.北京:科学出版社,1963
2. Klotz I M, Rosenberg R M 著.化学热力学. 鲍银堂,苏企华译.北京:人民教育出版社,1981
3. Denbigh K G 编著.化学平衡原理.戴冈夫,谭曾振,韩德刚译.北京:化学工业出版社,1985
4. 姚天扬.热力学标准态.大学化学,1995,10(1):18
5. 朱志昂.热力学标准态及化学反应的标准热力学函数.物理化学教学文集(二).北京:高等教育出版社,1991
6. 姚允斌.关于"溶液"内容修订意见.引文同"5"
7. 赵传钧,张常群.二元混合物对 Raoult 定律偏差类型的热力学分析.化学通报,1983,1:49
8. 奚正平,冀春霖.二元系溶液两组元活度系数的自洽性与对 Raoult 定律偏差类型.化学通报,1989,11:60
9. Cardinali M E, Giomini C. Boiling Temperature Vs. Composition: an almost - exact explicit equation for a binary mixture following Raoults law. J Chem E-duc,1989,66:549

习　题

1. 两个液态纯物质等温等压混合形成二元理想稀溶液,请证明:

$$\Delta_{mix}G = n_A RT\ln x_A + n_B RT\ln x_B + n_B RT\ln(k/p_B^*)$$

式中 k 为 Henry 常数,p_B^* 为纯物质液体 B 的饱和蒸气压。

2. 在一次呼吸测醉分析中,取 50 cm^3 人的呼吸样品鼓泡通过重铬酸盐溶液。由于乙醇的氧化作用产生了 3.30×10^{-5} mol 的 Cr^{3+},重铬酸盐的消耗可用分光光度法测定,法律上规定血液中的乙醇含量超过 0.050%(质量分数)便算酒醉,请确定此人是否是法定的酒醉。已知在 36.9 ℃时,含有 0.45% 乙醇的血

液上面的乙醇的分压为 1.00×10^4 Pa。[0.058%>0.05%]

3. 一家工厂提议,将被苯污染的甲苯用作为一种涂料的涂层消除剂。如果空气中苯的最大允许浓度为 40×10^{-4}%(体积分数),计算甲苯中所能容纳的最大质量分数。假定清除涂层的工作是在 293 K 不通风的房间内进行,并已知 p^*(苯,293 K)=9956 Pa。由于不通风的房间里工人将受到甲苯的危害,甲苯主要有短期的麻醉作用,但苯有不可用一般方法消除的长期的毒性作用。通过计算说明你认为这种方法是否可行。

4. 293 K 时,当氧(A)、氮(B)、氩(C)的压力各为 101.3 kPa 时,每 100 g 水中分别能溶解 O_2:3.11 cm^3,N_2:1.57 cm^3,Ar:3.36 cm^3(标准状态)。试求:(1) 溶液中各气体的质量摩尔浓度;(2) 在 293 K 及 101.3 kPa 时,将空气与水充分振荡,使之饱和,然后将水煮沸,赶出已溶解的气体,收集并干燥。求所得干燥空气中各气体的摩尔分数。空气中各组分的摩尔分数为 $x_A=0.210$,$x_B=0.780$,$x_C=0.0094$,其它组分可忽略。

[(1) $m_A=1.29\times10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$,$m_B=5.34\times10^{-4}\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$,$m_C=1.40\times10^{-5}\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$;(2) $x_A=0.342$,$x_B=0.639$,$x_C=0.017$]

5. 298 K 时,溴(B)在四氯化碳(A)中溶液有如下数据:

x_B	0.00394	0.00599	0.0130	0.0250
p_B/kPa	0.203	0.319	0.724	1.368

已知纯液态溴的蒸气压为 28.39 kPa,试求当标准态为:(1) 纯液态溴,(2) 101.3 kPa 下的气态溴时,求 $x_B=0.0130$ 时溴的活度。如果(3)在纯液态溴中,及(4)在无限稀释的四氯化碳中,组分溴的活度系数均为 1,求 $x_B=0.00599$ 时溴的活度及活度系数(可作合理的假设,但需指明)。[(1) $a_B=0.0255$;(2) $a_B=0.00714$;(3) $a_B=0.0112$,$\gamma_B=1.87$;(4) $a_B=0.00592$,$\gamma_B=0.990$]

6. 对 A 组分,设 Raoult 定律 $f_A=f_A^*x_A$。若 A 的蒸气不是理想气体,其状态方程是 $pV_m(1-\beta p)=RT$,请证明在平衡时溶液上面 A 蒸气分压是

$$p_A=p_A^*x_A/(1-\beta p_A^*x_B)$$

7. 液体 A 之蒸气压为 p_A^*,在浓度为 x_A 的溶液上蒸气压为 p_A,它的溶解热为 $\Delta_s H_{m,A}$设 $\Delta_s S_{m,A}$是理想值,请证明$(p_A/p_A^*)=x_A\exp(\Delta_s H_{m,A}/RT)$,在什么情况下 Raoult 定律才成立?[$\Delta_s H_{m,A}=0$]

8. 在一个二元液体混合物中,$a_B=x_B(1+x_B)^2$,设以纯液体为标准态,求 a_A,若 $RT\ln\gamma_A=\alpha x_B^2$,求 γ_B。[$a_A=(1+x_B)x_B^2$,$\gamma_B=\exp(\alpha x_A^2/RT)$]

9. 根据 x、m、c 的定义导出 γ_x、γ_m、γ_c 的关系。已知 298 K 时,$C_{14}H_{10}$的苯

溶液密度可用下式表示

$$\rho = 0.8736 + 0.001\,876w(\text{g/cm}^3)$$

w 是 $C_{14}H_{10}$ 的质量分数，求 w 分别为 2% 和 4% 时之 γ_x/γ_m、γ_m/γ_c。

[$\gamma_x/\gamma_m = 1/x_1$，$\gamma_m/\gamma_c = x_1\Big/\left(x_1 + \dfrac{M_2}{M_1}x_2\right)$；$w = 2\%$ 时，$\gamma_x/\gamma_m = 1.0089$，$\gamma_m/\gamma_c = 0.9800$；$w = 4\%$ 时，$\gamma_x/\gamma_m = 1.1018$，$\gamma_m/\gamma_c = 0.9600$]

10．(1) 一个二元混合物，若物质 A 和 B 的活度系数满足下列关系：

$$RT\ln\gamma_A = bx_B^2, RT\ln\gamma_B = bx_A^2$$

其中 b 与温度及组成无关，请论证混合物属正规溶液。

(2) 苯(A)和环己烷(B)形成的二元混合物符合(1)之条件。已知 40 ℃ 时能形成一共沸混合物(气液相组成相同)，其中 $x_A = 0.494$，总蒸气压 $p = 27.49$ kPa。在此温度时，$p_A^* = 24.34$ kPa，$p_B^* = 24.60$ kPa，若 $x_A = 0.128$，求 40 ℃ 时之总蒸气压。

(3) 对于(1)所述二元混合物，请导出形成共沸物之组成，设蒸气为理想气体。

(4) 若 b 为仅与压力有关的参数，请求 $\Delta_{mix}G_m$、$\Delta_{mix}H_m$。

[(2) 26.04 kPa，(3) $x_B = [(RT/b)\ln(p/p_A^*)]^{\frac{1}{2}}$，(4) $\Delta_{mix}G_m = RT(x_A\ln x_A + x_B\ln x_B) + bx_Ax_B$，$\Delta_{mix}H_m = bx_Ax_B$]

11．(1) 证明冰的活度与压力的函数关系；

(2) 已知 273.2 K，$V_m^\ominus$(冰) $= 19.6\times10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，$\kappa = 12\times10^{-11}\text{Pa}^{-1}$，求冰在 273.2 K、0.133 kPa 时的活度。[$\ln a = (V_m^\ominus/RT)\{(p - p^\ominus) - (\kappa/2)(p^2 - p^{\ominus2})\}$，$a = 0.9991$]

12．Francesconi R 等人研究了在不同温度及压力下的三氯甲烷(T)和 1,2－环氧丁烷(E)的气液平衡(J Chem Eng Data, 1996, 41:310) 298.15 K 时测定的三氯甲烷(E)在蒸气相(y_T)及液相(x_T)之组成数据如下：

p/kPa	23.40	21.75	20.25	18.75	18.15	20.25	22.50	26.30
x_T	0	0.129	0.228	0.353	0.511	0.700	0.810	1
y_T	0	0.065	0.145	0.285	0.535	0.805	0.915	1

计算上述二元液体混合物中的三氯甲烷之活度系数。

[x_T　0.228　0.511　0.810

γ_T　0.490　0.723　0.966

γ_E　1.031　0.920　0.497]

13．根据 Chem J T 等在 J Chem Eng Data, 1996, 41:339 提供的在 $T =$

298.15 K 时 CO_2 在环己醇(cyc)中溶解气液平衡数据：

$p/10^5$Pa	10.0	20.0	30.0	40.0	60.0	80.0
y_{cyc}	0.0267	0.0149	0.0112	0.00947	0.00835	0.00921
x_{cyc}	0.9741	0.9464	0.9204	0.892	0.836	0.773

求算 CO_2 在环己醇中溶解的 Henry 常数及 $p=60\times10^5$ Pa 时 CO_2 的活度系数。

[$k_H=371\times10^5$ Pa, $\gamma_{CO_2}=0.98$]

14. 若令 $Q=G_m^E/RT$，则 $Q=\sum_i x_i\ln\gamma_i$，如果 $\ln\gamma_i$ 当作偏摩尔量，则上式即是偏摩尔量集合公式，利用式(2.8.14)及式(2.8.15)，

$$L_1-L_1^*=\Delta_{mix}L_m-x_2\left(\frac{\partial\Delta_{mix}L_m}{\partial x_2}\right)_{T,p}$$

对于二元混合物，请推导

$$\ln\gamma_A=Q-x_B\left(\frac{\partial Q}{\partial x_B}\right)_{T,p}$$

$$\ln\gamma_B=Q-x_A\left(\frac{\partial Q}{\partial x_A}\right)_{T,p}$$

若 $Q=\dfrac{G_m^E}{RT}=Cx_Ax_B$，且 C 与组成无关，请求 $\ln\gamma_A$、$\ln\gamma_B$。[$\ln\gamma_A=Cx_B^2$, $\ln\gamma_B=Cx_A^2$]

15. 试证明：恒温恒压下，在二元混合物中当每个组分均选在 T、p 时的纯物质为标准态时，存在下述关系：

$$\int_0^1\ln\left(\frac{\gamma_A}{\gamma_B}\right)dx_A=0$$

[提示：从 Gibbs－Duhem 公式出发，推出 $\int_{\ln\gamma_A}^{\ln(1/\gamma_B)}x_A\mathrm{d}\ln\dfrac{\gamma_A}{\gamma_B}=\int_{\ln 1}^{\ln\gamma_B}-\mathrm{d}\ln\gamma_B$。再应用全微分性质 $\int u\,\mathrm{d}v=uv-\int v\,\mathrm{d}u$，即可证得]

5 化学反应体系热力学

物质可以在不同层次上发生变化。相变是一种物理过程，相变时分子运动形态及聚集方式发生变化，但分子本身未改变，即分子的种类及数目是守恒的。化学反应是分子的变革过程，与相变不同，化学反应是分子内部原子结合方式及运动形态发生改变的过程，但原子实(原子核加内层电子)基本不变，即原子种类与数目是守恒的，分子种类及数目却是改变的。近来提出的"分子工程"，简而言之，就是在分子层次上设计和通过化学反应对分子的改造。核反应是变革原子核的过程，不但分子数目改变，而且原子数目也在改变，但更为基本的粒子是守恒的。相变、化学反应、核反应所伴随的能量改变值，其数量级依次约为 $10\ kJ \cdot mol^{-1}$、$10^2\ kJ \cdot mol^{-1}$和 $10^{10}\ kJ \cdot mol^{-1}$，表明化学反应是其能量处在相变和核反应之间的过程，只要借助热、光、电磁等手段即可进行。

本章首先对化学反应体系热力学作系统讨论。

关于化学反应热力学基本上可分两大部分，第一部分是化学反应热力学量变，即一般书上介绍的"热化学"。与热力学第一、第二定律讨论的状态改变时体系的热力学改变量(终态量减始态量)所不同的是，化学反应热力学量变是摩尔反应量(多个反应发生时是偏摩尔反应量)，是强度量，如生成焓、燃烧热……，其概念、方法等与化学反应紧紧联系在一起，故归入化学反应热力学中讨论。第二部分是化学反应平衡的规律，即化学反应在特定条件下的方向与限度及诸因素对他们的影响问题，具体说来有三个方面课题：(1)在一定条件下，一个化学反应能否进行？(2)如能进行，到什么程度为止？(3)改变条件能否改变反应的方向或提高产率？当然，这些问题与国计民生息息相关。伴随着历史的发

展,依据各个时期的科学成就,人们曾提出过一些有价值的概念和结论,但在热力学理论建立以前没有形成一个完整的科学理论体系,直到热力学理论建立以后才提出一个宏观上统一处理的方案。因此,在学习本章时对此应给予足够的重视。

§5.1 化学反应体系的状态描述

5.1.1 化学反应进度

任何一个化学反应,其反应方程式可表示为下述一般形式

$$0=\sum_{B}\nu_{B}B \tag{5.1.1}$$

式中 B 表示反应物或生成物的化学式,ν_B 是物质 B 的化学计量数,显然对反应物取负值,对生成物取正值,这与惯例是一致的。因此,式(5.1.1)不能写成 $\sum_{B}\nu_{B}B=0$。应特别强调,ν_B 是无量纲的纯数,可以是整数或简单的分数,只是表示反应过程中各物质转化的比例关系,以合成氨反应为例:

$$0=-\frac{1}{2}N_2(g)-\frac{3}{2}H_2(g)+NH_3(g) \tag{R_1}$$

$$0=-N_2(g)-3H_2(g)+2NH_3(g) \tag{R_2}$$

它们所表示的反应中各物质转化的比例关系是相同的,反应方程式中各物质的计量数不是反应过程中各相应物质所转化的物质的量。因此,不能绝对地说反应 R_2 是 1 mol $N_2(g)$与 3 mol $H_2(g)$生成 2 mol $NH_3(g)$。

为了描述反应量,20 世纪初比利时科学家 Dekonder 引入了一个"反应进度"ξ 的概念,ξ 定义为

$$\xi=\frac{n_B-n_B^0}{\nu_B} \tag{5.1.2}$$

以反应(R_2)为例

$$\xi=\frac{n(N_2)-n^0(N_2)}{-1}=\frac{n(H_2)-n^0(H_2)}{-3}=\frac{n(NH_3)-n^0(NH_3)}{2}$$

或者写成

$$n(N_2)=n^0(N_2)-\xi,\ n(H_2)=n^0(H_2)-3\xi,\ n(NH_3)=n^0(NH_3)+2\xi$$

也就是说,反应进度 ξ 不依赖于参与反应的各个具体物质,即可以用参与反应的任何一个物质来表示 ξ,而且各个表示法都是一致的。化学反应的各个物质变化的量可通过 ξ 来求算。

反应进度 ξ 是对化学反应的整体描述,根据式(5.1.2),ν_B 是纯数,因此 ξ 的单位与物质的量的单位相同,在 SI 中是 mol。$\xi=0$ 表示反应没有进行,$\xi=1$ mol 表示各物质的量的改变正好在数值上等于各自的化学计量数。显然,同一种反应的不同的化学方程式,$\xi=1$ mol 所表示的各物质的量的改变也就不同,即具体的 ξ 必须指明其所对应的反应方程式。以反应 R_1 及 R_2 为例,$\xi(R_2)=1$ mol 时,反应 R_2 的物质的量改变恰好是反应 R_1 的 2 倍。

为了对 ξ 的含意认识清楚,再谈一下摩尔的概念。摩尔是指体系中单元 B 的粒子数具有 Avogadro 常数 $L(\mathrm{mol}^{-1})$ 的物质的量,即 $n_B=N_B/L$,而单元 B 应予指明,可以是原子、分子、离子、原子团、电子、光子及其它粒子或这些粒子的特定组合。对于反应 R_2,$\xi=1$ mol 意即粒子组合(N_2+3H_2)为 1 mol 生成($2NH_3$)粒子组合 1 mol;对于反应 R_1,$\xi=1$ mol 是指粒子组合$\left(\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2\right)$1 mol 生成($NH_3$)为 1 mol。因此,$\xi$ 是从化学反应整体上来描述化学反应,而不仅是指个别参与反应的物种。

5.1.2　化学反应体系的状态描述

化学反应体系多种多样,可以是单相体系也可以是多相体系,可以是一个反应也可有多个反应发生,可以是处在完全的热力学平衡态(即热、力学、相和化学反应平衡),也可以处在部分平衡甚至是非平衡态。如何描述反应体系的状态?

先讨论由纯反应物变为纯生成物的一个反应 $0=\sum_B \nu_B B$ 的 pVT 封闭体系。根据状态公理,$F=R+W+1$,对每一个物质(构成一相)的状态变量数为 3,即 T_B、p_B、n_B,由于始态的物质量 n_B^0 一定,则 $n_B=n_B^0+\nu_B\xi$,即体系中各物质的量彼此不是独立的,均可表示为变量 ξ 函数关系,因此可用 T_B、p_B 及 ξ 来表示物质 B 的热力学状态。当体系已达热平衡和力学平衡时,各纯物质的压力与温度均相等,于是反应体系的热力学状态只需要用 T、p、ξ 三个热力学变量即可描述,如果反应已达平衡,可变物种数 R 为零即 ξ 一定,则体系只需两个独立变量就可完全描述其热力学状态。

今有一个 pVT 封闭体系,含有 R 个独立化学反应,始态时各物质的量给定后,当整个体系达到热平衡和力学平衡,但未达到化学平衡,其状态变量可用 T、p、ξ_1、ξ_2、…、ξ_R 来描述。当各反应均已达到化学平衡,则 ξ_1、ξ_2、…、ξ_R 均不变,此时只需 T、p 两个独立变量即可描述其热力学状态。以体系发生下述两个独立反应为例:



$$2C(s) + O_2(g) = 2CO(g) \tag{1}$$



$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g) \tag{2}$$

两个反应进度分别为 ξ_1 和 ξ_2:

$$\xi_1 = \frac{n(CO) - n^0(CO)}{2}, \xi_2 = \frac{n(CO_2) - n^0(CO_2)}{1}$$

则体系中各物质的量可用 ξ_1 和 ξ_2 表示为:

$$n(C) = n^0(C) - 2\xi_1 - \xi_2$$

$$n(O_2) = n^0(O_2) - \xi_1 - \xi_2$$

$$n(CO) = n^0(CO) + 2\xi_1$$

$$n(CO_2) = n^0(CO_2) + \xi_2$$

当两个反应均达到化学平衡,则 ξ_1 及 ξ_2 一定,体系中各物质的量也不变,此时独立的热力学变量仅为 T、p。

5.1.3 偏摩尔反应量

设 pVT 单相体系或各相温度及压力彼此相等的复相体系发生 R 个反应的封闭体系,其状态由 T、p、ξ_1、ξ_2、…、ξ_R 决定,体系的广度量 L(如 $U,S,H,G,V,\cdots$)应为:

$$L = L(T, p, \xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_R)$$

全微分为

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial L}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \sum\left(\frac{\partial L}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,p,\xi_{\rho'\neq\rho}} d\xi$$

定义 $(\partial L/\partial \xi)_{T,p,\xi_{\rho'\neq\rho}}$ 为化学反应 ρ 在状态 T、p、ξ_1、ξ_2、…、ξ_R 的偏摩尔反应量变,用符号 L_ρ 表示:

$$L_\rho = \left(\frac{\partial L}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,p,\xi_{\rho'\neq\rho}}$$

它与某一物质的偏摩尔量 $L_B = (\partial L/\partial n_B)_{T,p,n_{B'\neq B}}$ 是一致的,所以 L_ρ 也是状态函数、强度量。L_ρ 与 L_B 之关系如何?

由于 $L_\rho = L_\rho(T, p, \xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_R)$,而 $L = L(T, p, n_A, n_B, \cdots)$,$n_A$、$n_B$、…又是 ξ_1、ξ_2、…、ξ_R 的函数,于是

$$L_\rho = \left(\frac{\partial L}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,p,\xi_{\rho'\neq\rho}} = \sum\left(\frac{\partial L}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}} \left(\frac{\partial n_B}{\partial \xi_\rho}\right)_{\xi_{\rho'\neq\rho}}$$

$$= \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B},\rho} L_{\mathrm{B}} = \Delta_{\mathrm{r}} L_{\rho} \tag{5.1.3}$$

式中 $\nu_{\mathrm{B},\rho} = (\partial n_{\mathrm{B}}/\partial \xi_{\rho})_{\xi_{\rho'\neq\rho}}$，式(5.1.3)即是反应 ρ 的偏摩尔反应量与参与反应 ρ 的物质的偏摩尔量 L_{B} 之间的普遍关系式，如

$$V_{\rho} = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_{\rho}}\right)_{T,p,\xi_{\rho'\neq\rho}} = \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B},\rho} V_{\mathrm{B}} = \Delta_{\mathrm{r}} V_{\mathrm{m},\rho}$$

$$H_{\rho} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p,\xi_{\rho'\neq\rho}} = \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B},\rho} H_{\mathrm{B}} = \Delta_{\mathrm{r}} H_{\mathrm{m},\rho}$$

$$S_{\rho} = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p,\xi_{\rho'\neq\rho}} = \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B},\rho} S_{\mathrm{B}} = \Delta_{\mathrm{r}} S_{\mathrm{m},\rho}$$

$$G_{\rho} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p,\xi_{\rho'\neq\rho}} = \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B},\rho} G_{\mathrm{B}} = \Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m},\rho}$$

$$C_{p,\rho} = \left(\frac{\partial C_p}{\partial \xi}\right)_{T,p,\xi_{\rho'\neq\rho}} = \sum_{\mathrm{B}} \nu_{\mathrm{B},\rho} C_{p,\mathrm{B}} = \Delta_{\mathrm{r}} C_{p,\rho}$$

显然，L_{ρ} 与 $\Delta_{\mathrm{r}} L_{\mathrm{m},\rho}$ 是化学反应 ρ 的摩尔微分热力学量变，它不是化学反应体系的终态热力学量与始态热力学量的差值，而是热力量 L 与反应进度 ξ 曲线上某一点的切线斜率，如在 ξ_1 及 ξ_2 处曲线的斜率分别为 $\Delta_{\mathrm{r}} L_{\mathrm{m},\xi_1} = (\partial L/\partial \xi)_{T,p,\xi_1}$ 及 $\Delta_{\mathrm{r}} L_{\mathrm{m},\xi_2} = (\partial L/\partial \xi)_{T,p,\xi_2}$，是摩尔微分热力学量变。

当在 T、p 一定时，一个化学反应由反应进度 ξ_1 变到 $\xi_2 = \xi_1 + \Delta\xi$ 时，其化学反应的热力学量变 ΔL 为

$$\Delta L = L(T, p, \xi_2) - L(T, p, \xi_1)$$

则 $(\Delta L/\Delta \xi)_{T,p}$ 称为化学反应的摩尔积分热力学量变，也记作 $\Delta_{\mathrm{r}} L_{\mathrm{m}}$，它是 ξ_1 及 ξ_2 间曲线的割线斜率，是 ξ_1 与 ξ_2 间摩尔微分热力学量变的平均值。对于纯反应物变成纯生物时，摩尔微分热力学量变与摩尔积分热力学量变是相等的。化学反应体系摩尔微分热力学量变应用广泛，有时简称为(偏)摩尔热力学量(变)，如摩尔反应焓、摩尔反应 Gibbs 自由能等。

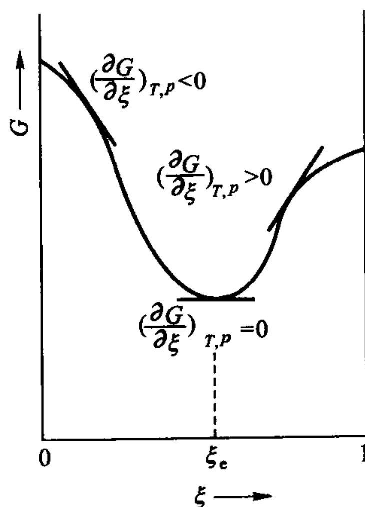
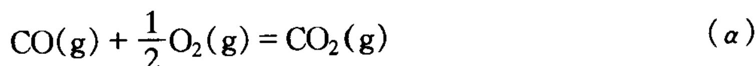


图 5.1.1 体系的吉布斯自由能和 ξ 的关系

应指出，摩尔反应热力学量与化学反应方程式的写法有关。例如，CO 氧化为 CO_2 的反应，可设为理想气体。



$$\mathrm{CO(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} = \mathrm{CO_2(g)} \tag{α}$$

$$\Delta_r H_{m,\alpha}=\left(\frac{\partial H_\alpha}{\partial \xi}\right)_{T,p}=H_m^*(CO_2)-H_m^*(CO)-\frac{1}{2}H_m^*(O_2)$$

$$2CO(g)+O_2(g)=2CO_2(g) \qquad (\beta)$$

$$\Delta_r H_{m,\beta}=\left(\frac{\partial H_\beta}{\partial \xi}\right)_{T,p}=2H_m^*(CO_2)-2H_m^*(CO)-H_m^*(O_2)$$

显然，$\Delta_r H_{m,\beta}=2\Delta_r H_{m,\alpha}$，都是摩尔微分焓变，都是同一种反应，但摩尔的含意不同。反应 α 的反应物粒子组合为$\left(CO_2+\frac{1}{2}O_2\right)$，而反应 β 的反应物的粒子组合为$(2CO_2+O_2)$。因此，一个摩尔反应热力学量都与一个反应式的具体写法相对应。

§5.2 摩尔反应焓

今以焓(H)为热力学量 L 的代表讨论摩尔反应量。

由于物质的相变、溶解等也可用反应式来表示，如物质 B 从 α 相转为 β 相，可表示为

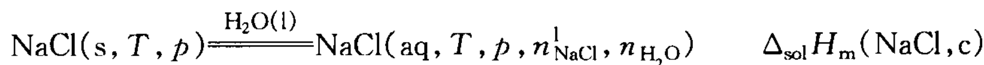
$$B^\alpha(T,p,n_B^\alpha,\cdots)=B^\beta(T,p,n_B^\beta,\cdots)$$

其摩尔热力学量变为 $\Delta_\alpha^\beta L_m(B)$，例如：

1. 水凝结为冰，反应焓变为凝结焓 $\Delta_l^s H_m$：

$$H_2O(l,T,p,n_{H_2O}^l)=H_2O(s,T,p,n_{H_2O}^s) \qquad \Delta_l^s H_m(H_2O)$$

2. NaCl 溶解于水为溶解焓 $\Delta_{sol}H_m$：



$$NaCl(s,T,p)\xlongequal{H_2O(l)}NaCl(aq,T,p,n_{NaCl}^l,n_{H_2O}) \qquad \Delta_{sol}H_m(NaCl,c)$$

此外还有稀释焓等。

总之，一切能以反应式来表示的变化过程，无论是化学反应还是相变过程，均可用摩尔热力学量来表示其热力学量变，因此以下的讨论就不限于化学反应的摩尔热力学量。

5.2.1 标准摩尔生成焓及燃烧焓

由于热力学函数的绝对值无法得知，而实际应用的都是热力学量的差值，因此可将热力学量表示成与标准状态的热力学量差值的方法，即采用确定的热力学量的相对值的方法加以解决，问题是选择怎样的状态为标准态？以下首先引

入标准摩尔生成热力学量，如标准摩尔生成焓。

物质 B 的生成反应式规定为

$$0=\sum_{R}\nu_{R}R+B \qquad (5.2.1)$$

式中 R 为反应物，且都是在反应条件下的元素稳定单质，显然生成物 B 的计量数 $\nu_B=1$。

定义物质 B 的生成反应式(5.2.1)的摩尔微分热力学量变 $\Delta_r L_m$ 称为物质 B 的摩尔生成热力学量 $\Delta_f L_m$，f 取自 formation 的字头，如写作标准摩尔生成热力学量 $\Delta_f L_m^{\ominus}$，其中符号 $\ominus$ 表示标准态。液态或固态物质 B 的标准态一般取作纯物质 B 在 T、$p^{\ominus}$ 的真实状态，而气态物质 B 标准态则规定为纯物质 B 的理想气体在 T、$p^{\ominus}$ 下的状态，是一种假想态，在此处标准态的温度未作规定，但惯用 298.15 K，而压力一般定为 $p^{\ominus}=100$ kPa。

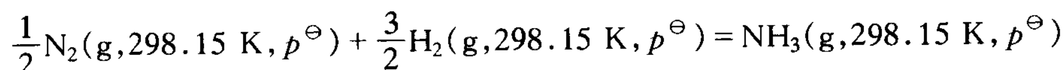
例 1　$N_2(g,298.15\ K,p^{\ominus})=N_2(g,298.15\ K,p^{\ominus})$

由于 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ K)=0$，故 $\Delta_f H_m^{\ominus}(N_2,298.15\ K)=0$，这就表明稳定单质的标准摩尔生成热力学量一定为零，有了本节之定义，因此无需对稳定单质的标准摩尔生成热力学量再作什么规定了。

例 2　$C(石墨,298.15\ K,p^{\ominus})+O_2(g,298.15\ K,p^{\ominus})=CO_2(g,298.15\ K,p^{\ominus})$

该反应符合式(5.2.1)的 CO_2 生成反应式，且已知 $\Delta_r H_m^{\ominus}=-393.513\ kJ\cdot mol^{-1}$，故 $\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2,g,298.15\ K)=\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ K)=-393.513\ kJ\cdot mol^{-1}$。

例 3　298 K、$p^{\ominus}$ 条件下，$NH_3(g)$ 的生成反应为



$$\frac{1}{2}N_2(g,298.15\ K,p^{\ominus})+\frac{3}{2}H_2(g,298.15\ K,p^{\ominus})=NH_3(g,298.15\ K,p^{\ominus})$$

该反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15\ K)=-16.636\ kJ\cdot mol^{-1}$，故 $\Delta_f G_m^{\ominus}(298.15\ K,NH_3,g)=\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15\ K)=-16.636\ kJ\cdot mol^{-1}$。

需要注意，元素稳定单质一定是在所指条件下的热力学稳定存在的形态，如 298 K、$p^{\ominus}$ 下元素碳的热力学稳定形态是石墨而不是金刚石及碳 60 家族。而物质 B 的摩尔生成热力学量是用式(5.2.1)这个特定的反应的摩尔微分热力学量变来确定的，丝毫没有将稳定单质的热力学量规定为零的意见，即在定义之外无需再附加什么规定，而是定义的必然结果。因此，凡提到物质 B 的标准摩尔生成焓，实际上就是给定了一个生成反应方程式及该反应的标准摩尔微分焓变。

标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 及标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 是化学热力学基本数据，已汇集成表，常见于物理及化学数据手册。

根据标准生成焓定义的相同的方法，可以定义标准摩尔燃烧焓。

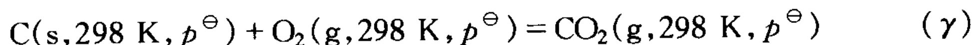
首先，物质 B 的燃烧反应方程式规定如下：



$$0 = -B + \nu_{O_2}O_2 + \sum \nu_P P \qquad (5.2.2)$$

式中 B 与 O_2 为反应物，P 为生成物，而且是最稳定的氧化物。

定义物质 B 燃烧反应式(5.2.2)的标准摩尔微分焓变称为 B 的标准摩尔燃烧焓，用符号 $\Delta_c H_m^{\ominus}$ 表示，其中 c 取自 combustion 的字头，在此处 $\ominus$ 指标准态的压力为 $p^{\ominus}$，而对温度未作规定，如



$$C(s,298\ K,p^{\ominus}) + O_2(g,298\ K,p^{\ominus}) = CO_2(g,298\ K,p^{\ominus}) \qquad (\gamma)$$

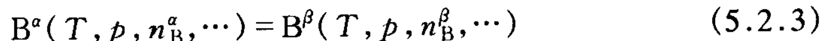


$$C(s,500\ K,p^{\ominus}) + O_2(g,500\ K,p^{\ominus}) = CO_2(g,500\ K,p^{\ominus}) \qquad (\delta)$$

如以 $T = 298$ K 作为参考温度，则 $\Delta_c H_{m,\delta}^{\ominus}(500\ K)$ 可由 $\Delta_c H_{m,\gamma}^{\ominus}(298\ K)$ 求算。这与所讨论的热力学标准态的规定是一致的，如化学势等温式 $\mu_B(T,p) = \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln(f_B/p^{\ominus})$，显然化学势的标准态取决于温度 T，由此求得的标准态的 $S_m^{\ominus}$、$H_m^{\ominus}$、$G_m^{\ominus}$、$C_{p,m}^{\ominus}$ 等也一定只是温度的函数。

5.2.2　相变焓及溶解焓

正如本章一开始就指出，相变时分子本身未改变，只是运动形态及聚集方式发生了变化，可以当成化学反应的特例，反应方程式中之计量数为 1，如物质 B 在 T，p 条件下由 α 相变为 β 相时可表示为



$$B^{\alpha}(T,p,n_B^{\alpha},\cdots) = B^{\beta}(T,p,n_B^{\beta},\cdots) \qquad (5.2.3)$$

则摩尔微分相变焓为

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m = (\partial H/\partial \xi)_{T,p} = H_B^{\beta}(T,p,n_B^{\beta},\cdots) - H_B^{\alpha}(T,p,n_B^{\alpha},\cdots) \qquad (5.2.4)$$

如为纯物质 B 之相变，则为

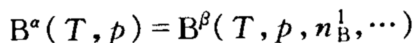
$$B^{\alpha}(T,p) = B^{\beta}(T,p)$$

式(5.2.4)可写为

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m^* = (\partial H/\partial \xi)_{T,p} = H_m^{*\beta}(B,T,p) - H_m^{*\alpha}(B,T,p) \qquad (5.2.5)$$

纯物质的摩尔微分相变焓 $\Delta_l^g H_m^*$、$\Delta_s^l H_m^*$、$\Delta_s^g H_m^*$ 分别简称为摩尔汽化焓、摩尔熔化焓和摩尔升华焓。

同样，对于 α 相中的纯物质 B 变为 β 相溶液中的 B，可表示成下述反应式：



$$B^{\alpha}(T,p) = B^{\beta}(T,p,n_B^1,\cdots)$$

摩尔微分相变焓为

$$\Delta_{a}^{l}H_{m}=H_{B}^{l}(T,p,n_{B}^{l},\cdots)-H_{B}^{*}(T,p)$$

称为物质 B 的摩尔微分溶解焓（此时，物质 B 为溶质），表示为 $\Delta_{sol}H_{m}$，或摩尔微分稀释焓（此时，物质 B 为溶剂），表示为 $\Delta_{dil}H_{m}$。

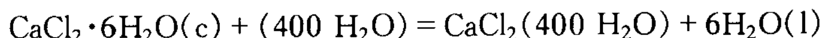
微分溶解焓可理解为一定量的某浓度的溶液中加入微量的物质 B(dn_B，$\nu_B=1$)或大量的该溶液中溶解 1 mol B 溶质所产生的焓变，但有时参考书中还提到积分溶解热（焓），根据 § 5.1 节中偏摩尔反应量的概念不难理解，如 1 mol 乙醇溶解于水中，第一滴乙醇是溶入纯水中(ξ_1)，而最后一滴乙醇是溶解在某一浓度的乙醇水溶液中(ξ_2)，其间每加一滴乙醇严格说其摩尔微分溶解焓是不同的，因此摩尔积分溶解焓是 1 mol 溶质在这一浓度区间的平均溶解焓。

例 1　将 1 mol 无水 $CaCl_2$ 晶体溶于 400 mol 水中，求 298.15 K 时的标准摩尔溶化焓，由表册中查得 $\Delta_f H_m^{\ominus}(CaCl_2,c)=-795.80\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^{\ominus}\{CaCl_2(400\ H_2O)\}=-874.983\ kJ\cdot mol^{-1}$。

解　$CaCl_2(c)+(400\ H_2O)=CaCl_2(400\ H_2O)$

$$\begin{aligned}\Delta_{sol}H_m^{\ominus}(298.15\ K)/kJ\cdot mol^{-1}&=[\Delta_f H_m^{\ominus}\{CaCl_2(400\ H_2O)\}\\&\quad-\Delta_f H_m^{\ominus}\{CaCl(c)\}]/kJ\cdot mol^{-1}\\&=-874.983-(-795.80)=-79.18\end{aligned}$$

上述计算不用 $\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O)$，因为溶解氯化钙的液体水在过程中既不生成也不消失。但是，水合物的溶解此时生成了液体水，则必须计算 $\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O)$，如



$$CaCl_2\cdot 6H_2O(c)+(400\ H_2O)=CaCl_2(400\ H_2O)+6H_2O(l)$$

则

$$\begin{aligned}\Delta_{sol}H_m^{\ominus}(298.15\ K)/kJ\cdot mol^{-1}&=[\Delta_f H_m^{\ominus}\{CaCl_2(400H_2O)+6\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l)\\&\quad-\Delta_f H_m^{\ominus}(CaCl_2\cdot 6H_2O,c)\}]/kJ\cdot mol^{-1}\\&=-874.983+6\times(-285.830)-(-2607.90)=17.94\end{aligned}$$

例 2　已知 $\Delta_f H_m^{\ominus}\{CaCl_2(2000\ H_2O),298.15\ K\}=-875.891\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^{\ominus}\{CaCl_2(10H_2O),298.15\ K\}=-862.74\ kJ\cdot mol^{-1}$。请求用 1990 mol H_2O 稀释 $CaCl_2(10H_2O)$ 的摩尔积分稀释焓。

解　$CaCl_2(10H_2O)+(1990H_2O)=CaCl_2(2000H_2O)$

$$\begin{aligned}&\Delta_{dil}H_m^{\ominus}(298.15\ K)/kJ\cdot mol^{-1}\\&\quad=[\Delta_f H_m^{\ominus}\{CaCl_2(2000\ H_2O),298.15\ K\}\\&\qquad-\Delta_f H_m^{\ominus}\{CaCl_2(10H_2O),298.15\ K\}]/kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$= -875.891 - (-862.74) = -13.15$$

应指出,稀释实验是最精密的量热实验之一。

5.2.3 $\Delta_r H_m$ 与 T、p 的关系

(1) $\Delta_r H_m$ 与 T 的关系——Kirchhoff 公式

对于化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$,其摩尔微分反应焓变为

$$\Delta_r H_m = (\partial H / \partial \xi)_{T,p} = \sum_B \nu_B H_B(T, p, \xi)$$

则

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T}\right)_{p,\xi} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}\right]_{p,\xi} = \left[\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi}\right]_{T,p}$$

$$= \left(\frac{\partial C_p}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_B \nu_B C_{p,B} = \Delta_r C_{p,m} \tag{5.2.6}$$

$\Delta_r C_{p,m}$是反应的摩尔微分等压热容变,式(5.2.6)即为著名的 Kirchhoff 公式。

对式(5.2.6)在 T_0 与 T 温度区间固定 p 及 ξ 积分,可得

$$\Delta_r H_m(T) = \Delta_r H_m(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_r C_{p,m} \mathrm{d}T \tag{5.2.7}$$

如果从手册上查得 $\Delta_r H_m(T_0 = 298\ \mathrm{K})$及 C_p 与 T 之函数关系,则可通过式(5.2.7)求 $\Delta_r H_m$ 与 T 之关系式,从而求得任一温度 T 时之 $\Delta_r H_m(T)$。应注意,如果在 $T_0 \sim T$ 区间内物质 B 有相变等变化,应分段求算。

(2) $\Delta_r H_m$ 与压力 p 之关系

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial p}\right)_{T,\xi} = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}\right]_{T,\xi} = \left[\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi}\right]_{T,p}$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial \xi}\left\{V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}\right\}\right]_{T,p}$$

$$= \sum \nu_B \left\{V_B - T\left(\frac{\partial V_B}{\partial T}\right)_{p,\xi}\right\} = \Delta_r \left\{V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}\right\}_m \tag{5.2.8}$$

V_B 是物质 B 的偏摩尔体积,V 是化学反应体系的体积。将式(5.2.8)在 T、ξ 一定的条件下积分可得

$$\Delta_r H_m(p) = \Delta_r H_m(p_0) + \int_{p_0}^{p} \Delta \left\{V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}\right\}_m \mathrm{d}p \tag{5.2.9}$$

当物质 B 为理想气体时,因焓只是温度的函数,因此

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial p}\right)_{T,\xi}=0 \qquad (\text{理想气体体系})$$

当为实际气体时，需知各气体的物态方程，应用式(5.2.8)及式(5.2.9)求$\Delta_r H_m(p)$。

5.2.4　$(\partial H/\partial \xi)_{T,p}$与$(\partial U/\partial \xi)_{T,V}$的关系

在 pVT 封闭体系，化学反应的摩尔微分等压热效应和等容热效应分别为$(\partial H/\partial \xi)_{T,p}$和$(\partial U/\partial \xi)_{T,V}$，两者转换的定量关系可依据微商变换的方法推导如下。

根据化学反应体系状态的描述，在 pVT 封闭体系中，内能是 T、V、ξ 的状态函数，写出其全微分，即

$$U=U(T,V,\xi)$$

$$\mathrm{d}U=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}\mathrm{d}V+\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}\mathrm{d}\xi \tag{1}$$

$$V=V(T,p,\xi)$$

$$\mathrm{d}V=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi}\mathrm{d}p+\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}\mathrm{d}\xi \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式并整理，得

$$\begin{aligned}\mathrm{d}U &= \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi}+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi}\right\}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\xi}\mathrm{d}p\\ &\quad+\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,V}+\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}\right\}\mathrm{d}\xi\end{aligned} \tag{3}$$

由(3)式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}+\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} \tag{4}$$

将 $H=U+pV$ 代入(4)式，得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}-p\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}+\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}-\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}=\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}+p\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

$$=\left\{p+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}\right\}\sum_{B}\nu_B V_B \qquad \left(\left(\frac{\partial L}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\sum_{B}\nu_B L_B\right) \tag{5.2.10}$$

应用式(5.2.10)于各种体系，可以得到一些简单而有用的结果。

(1) 气体反应

当为理想气体时，由于$(\partial U/\partial V)_{T,\xi}=0$，且 $V_{B}=V_{B}^{*}=RT/p$，代入式(5.2.10)可得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}-\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}=\left(\sum_{B}\nu_{B}\right)RT=\delta RT \qquad (5.2.11)$$

式中 $\delta=\sum_{B}\nu_{B}$。

对实际气体则较复杂，需要根据状态方程，将$(\partial U/\partial V)_{T,\xi}$转化为可测量的量，难于用一个普遍的公式来表达。

(2) 全部是凝聚态(液态或固态)间的反应

由于凝聚态间的反应而引起的体积变化可忽略，即

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\sum_{B}\nu_{B}V_{B}\approx 0$$

由式(5.2.10)可得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}-\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}=0 \qquad (5.2.12)$$

(3) 既有理想气体又有凝聚态的物质参加的反应

对于凝聚态物质部分可应用式(5.2.12)之结果，而对于气态物质部分则可应用式(5.2.11)之结果，即

$$\sum_{B}\nu_{B}V_{B}\approx\sum_{G}\nu_{G}V_{G} \qquad (5.2.13)$$

式中 G 代表所有参与反应的气态物质，又

$$p\gg\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,p}$$

故式(5.2.10)可写为

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}-\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}=p\sum_{G}\nu_{G}V_{G}=\sum_{G}\nu_{G}RT=\delta_{G}RT \qquad (5.2.14)$$

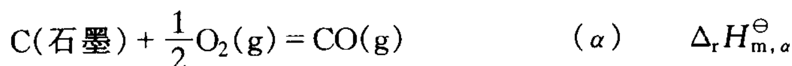
$\delta_{G}=\Sigma\nu_{G}$ 是参与反应的气态物质化学计量数之和(气态为理想气体)。

通过$(\partial H/\partial\xi)_{T,p}-(\partial U/\partial\xi)_{T,V}$之关系式的讨论，可以从已知的一个偏摩尔反应量求算另一个偏摩尔反应量，在实验研究中经常需用这种关系。

§ 5.3 Hess 定律

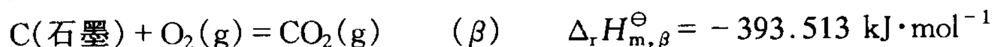
1840 年，Hess 在大量实验基础上总结了一条规律，即在等容或等压过程中

一个化学反应热效应(U 或 H)不因反应是一步完成还是多步完成而变化。这在热力学完整理论建立以前实属不易，因为这是状态函数特性的自然结果，而 Hess 定律的作用在于开阔了研究热力学量变的思路，使一些不易测准或无法测量的热力学量变可通过易测准或能测量的热力学变量进行求算。举例来说：

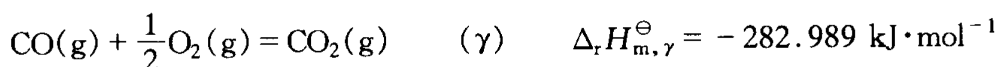


$$C(石墨)+\frac{1}{2}O_2(g)=CO(g) \qquad (\alpha) \qquad \Delta_r H^{\ominus}_{m,\alpha}$$

很难控制只发生上述反应而不生成 CO_2，而且该反应速率慢，所以反应热效应在实验上不易测准，但可通过下列两个易测量的反应热效应来求算。



$$C(石墨)+O_2(g)=CO_2(g) \qquad (\beta) \qquad \Delta_r H^{\ominus}_{m,\beta}=-393.513\ kJ\cdot mol^{-1}$$



$$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=CO_2(g) \qquad (\gamma) \qquad \Delta_r H^{\ominus}_{m,\gamma}=-282.989\ kJ\cdot mol^{-1}$$

反应 β - 反应 γ = 反应 α

故　$\Delta_r H^{\ominus}_{m,\alpha}=\Delta_r H^{\ominus}_{m,\beta}-\Delta_r H^{\ominus}_{m,\gamma}=-110.524\ kJ\cdot mol^{-1}$

有人认为，完全没有必要有一个独立的名称的 Hess 定律，这种观点不足取，因为无论是过去还是现在，Hess 定律还是有积极的作用。根据状态函数的特性，可以将 Hess 定律概括为：

“诸反应代数和所得反应的摩尔热力学量变就等于诸反应各自的摩尔热力学量变的代数和。”

若 $R(1,2,\cdots,i,\cdots)$个反应的代数和得一总反应 A，根据 Hess 定律，可得：

$$\Delta_r L_{m,A}=\sum_{i=1}^{R}\nu_i\Delta_r L_{m,i} \tag{5.3.1}$$

此处将早期 Hess 定律仅应用于 U、H 扩充到其它热力学量变(如 S、F、G 等)。应用式(5.3.1)，可充分利用摩尔生成热力学量和摩尔燃烧焓来求算摩尔反应热力学量变。

对于生成热力学量，若反应为 $0=\sum_B \nu_B B$，，则根据 Hess 定律可得

$$\Delta_r L^{\ominus}_m=\sum_B \nu_B\Delta_f L^{\ominus}_{m,B} \tag{5.3.2}$$

利用摩尔燃烧焓及 Hess 定律，可得

$$\Delta_r H^{\ominus}_m=-\sum_B \nu_B\Delta_c H^{\ominus}_{m,B} \tag{5.3.3}$$

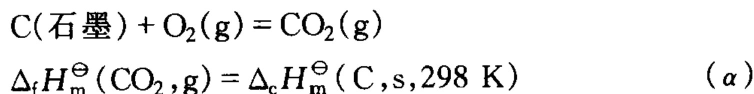
例 1　已知：$\Delta_c H^{\ominus}_m(C_6H_6,l,298\ K)=-3267.62\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H^{\ominus}_m(CO_2,g,298\ K)=-393.513\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H^{\ominus}_m(H_2O,l,298\ K)=-285.838\ kJ\cdot mol^{-1}$

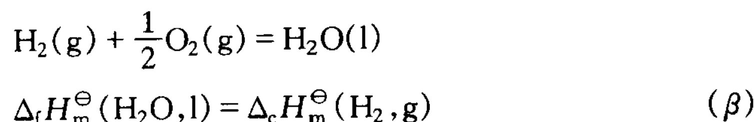
求 $\Delta_f H^{\ominus}_m(C_6H_6,l,298\ K)$。

解　由于碳的燃烧反应也就是 CO_2 的生成反应：



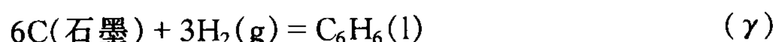
$$C(石墨) + O_2(g) = CO_2(g)$$
$$\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2, g) = \Delta_c H_m^{\ominus}(C, s, 298\ K) \qquad (\alpha)$$

同理，氢的燃烧反应也就是水的生成反应：



$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$$
$$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l) = \Delta_c H_m^{\ominus}(H_2, g) \qquad (\beta)$$

苯的生成反应式为



$$6C(石墨) + 3H_2(g) = C_6H_6(l) \qquad (\gamma)$$

根据式(5.3.3)，298 K 时，

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^{\ominus} &= \{\Delta_c H_m^{\ominus}(C_6H_6, l) - 6\Delta_c H_m^{\ominus}(石墨, s) - 3\Delta_c H_m^{\ominus}(H_2, g)\} \\ &= -\Delta_c H_m^{\ominus}(C_6H_6, l) + 6\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2, g) + 3\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2, g) \\ &= 49.028\ kJ \cdot mol^{-1} = \Delta_f H_m^{\ominus}(C_6H_6, l)\end{aligned}$$

表值 $\Delta_f H_m^{\ominus}(C_6H_6, l, 298\ K) = 49.03\ kJ \cdot mol^{-1}$，两者结果一致。

由键焓估算物质 B 的摩尔生成焓或其它反应焓变是 Hess 定律应用的另一个方面，因为有一些化合物不能直接测量其热化学数据或者新合成的化合物需要估算其热化学数据，可采用由键焓估算的办法，但这是一个不得已的不精确的办法。

一般数据手册有二种，(1) 平均键焓表 $\Delta_r H_m^{\ominus}(A—B)/kJ \cdot mol^{-1}$（见表 5.3.1)，(2) 单原子气态的标准焓值 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ K)/kJ \cdot mol^{-1}$（见表 5.3.2）。

需要指出，表 5.3.1 中之所以称作平均键焓是指不同于由光谱数据所得的特定化合物的指定键的键解能。以 H_2O 为例，$H_2O(g)$ 二步分解，且由光谱的结果可得：

$$H_2O(g) = H(g) + OH(g) \quad \Delta_r H_{m,1}^{\ominus}(298.15\ K) = 502.10\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$OH(g) = H(g) + O(g) \quad \Delta_r H_{m,2}^{\ominus}(298.15\ K) = 433.40\ kJ \cdot mol^{-1}$$

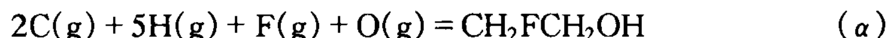
$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^{\ominus}(O—H, 298.15\ K) &= \frac{1}{2}\{\Delta_r H_{m,1}(298.15\ K) + \Delta_r H_{m,2}^{\ominus}(298.15\ K)\} \\ &= \frac{1}{2}(502.10\ kJ \cdot mol^{-1} + 423.40\ kJ \cdot mol^{-1}) = 462.75\ kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

这就是表册中的 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15\ K, O—H)$。估算办法见下例。

例 2　计算 CH_2FCH_2OH 之 $\Delta_f H_m^{\ominus}(298\ K)$。

解　该化合物中共有 C—H 键 4 个，C—F 键 1 个，C—C 键 1 个，C—O 键 1

个,O—H 键 1 个,可自气态原子生成如上的化学键,反应式如下,$T=298.15\ \mathrm{K}$。



$$2\mathrm{C(g)}+5\mathrm{H(g)}+\mathrm{F(g)}+\mathrm{O(g)}=\mathrm{CH_2FCH_2OH} \qquad (\alpha)$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus_{m,\alpha}/\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} &= -\{4\Delta_r H^\ominus_m(\mathrm{C{-}H})+\Delta_r H^\ominus_m(\mathrm{C{-}F})+\Delta_r H^\ominus_m(\mathrm{C{-}C})\\ &\quad+\Delta_r H^\ominus_m(\mathrm{C{-}O})+\Delta_r H^\ominus_m(\mathrm{O{-}H})\}/\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\\ &= -(4\times412+484+348+360+463)=-3303\end{aligned}$$

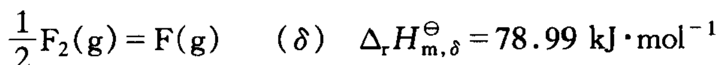
但 $\Delta_r H^\ominus_{m,\alpha}\neq\Delta_f H^\ominus_m(\mathrm{CH_2FCH_2OH})$,因为反应式左方不是最稳定的单质,故还要从最稳定的单质生成气态原子,即



$$2\mathrm{C(c)}=2\mathrm{C(g)} \quad (\beta) \quad \Delta_r H^\ominus_{m,\beta}=2\times716.682\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$



$$\frac{5}{2}\mathrm{H_2(g)}=5\mathrm{H(g)} \quad (\gamma) \quad \Delta_r H^\ominus_{m,\gamma}=5\times217.97\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

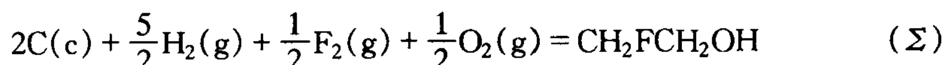


$$\frac{1}{2}\mathrm{F_2(g)}=\mathrm{F(g)} \quad (\delta) \quad \Delta_r H^\ominus_{m,\delta}=78.99\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$



$$\frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)}=\mathrm{O(g)} \quad (\theta) \quad \Delta_r H^\ominus_{m,\theta}=249.17\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

反应 $\alpha+\beta+\gamma+\delta+\theta$,可得



$$2\mathrm{C(c)}+\frac{5}{2}\mathrm{H_2(g)}+\frac{1}{2}\mathrm{F_2(g)}+\frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)}=\mathrm{CH_2FCH_2OH} \qquad (\Sigma)$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus_{m,\Sigma}/\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} &= \{\Delta_r H^\ominus_{m,\alpha}+\Delta_r H^\ominus_{m,\beta}+\Delta_r H^\ominus_{m,\gamma}+\Delta_r H^\ominus_{m,\delta}+\Delta_r H^\ominus_{m,\theta}\}/\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\\ &= -451(\text{实验值为 }401\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})\end{aligned}$$

表 5.3.1　A—B 的平均键焓/$\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$(298.15 K)

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348(i) 612(ii) 838(iii) 518(a)									
N	388	305(i) 613(ii) 890(iii)	163(i) 409(ii) 946(iii)								
O	463	360(i) 743(ii)	157	146(i) 497(ii)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259			496	250	212		264		
P	322									201	
Si	318		374	466							226

注:(1) (i)单键,(ii)双键,(iii)参键,(a)芳香键;

(2) 数据引自 Pauling, L. The Nature of The Chemical bond. Cornell University, 1960

表 5.3.2 元素生成单原子气态的标准焓值 $\Delta_f H_m^{\ominus}$(298.15 K)/kJ·mol^{-1}

主族元素													
H	217.97												
Li	161	Be	321	B	590	C	716.682	N	472.70	O	249.17	F	78.99
Na	108.4	Mg	150	Al	314	Si	455.6	P	314.6	S	278.81	Cl	121.68
K	89.8	Ca	193	Ga	289	Ge	377	As	290	Se	202	Br	111.88
Rb	85.8	Sr	164	In	244	Sn	301	Sb	254	Te	199	I	106.84
Cs	78.7	Ba	176	Tl	186	Pb	195.8	Bi	208	Po	144		
部分过渡元素													
Ti	469	Cr	398	Mn	279	Fe	404.5	CO	427	Ni	431		
Cu	339.3	Zn	130.5	Ag	286.2	Hg	60.84						

* 摘自 Atkins P W. Physical Chemistry. 3rd ed. 1986: 822

§5.4 $p^{\ominus}$的新规定对热力学数据的影响总结

IUPAC 最近推荐 $p^{\ominus}=100$ kPa,而我国则法定 $p^{\ominus}=100$ kPa,使原来在 $p^{\circ}=101.325$ kPa 下制定的热力学数据产生了某种影响,为了使用手册的方便,集中介绍一下 $p^{\ominus}$变更的影响。

压力对所有物质的影响:现将本书的有关公式集中列下

$$\left.\begin{aligned}(\partial H/\partial p)_T &= V - T(\partial V/\partial T)_p = V(1-\alpha T)\\ (\partial C_p/\partial p)_T &= -T(\partial^2 V/\partial T^2)_p\\ (\partial S/\partial p)_T &= -(\partial V/\partial T)_p = -\alpha V\\ (\partial G/\partial p)_T &= V\end{aligned}\right\}\tag{5.4.1}$$

在压力变化不大时,可将凝聚相的压力当作常数。对于固体 $\alpha\approx10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$,而 $V_m<10^{-3}\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{mol}^{-1}$。因此,压力由 $p^{\circ}=101.325$ kPa 改为 $p^{\ominus}=100$ kPa 时,对凝聚相的影响可忽略。对于理想气体,$V_m=RT/p,\alpha=1/T$。因此,气体的可压缩性影响到热力学数据的准确性,具体来说,表现为以下几方面。

(1) 对焓的影响

$$\left.\begin{aligned}&\Delta H_m^{\ominus}(T)-\Delta H_m^{\circ}(T)=0\\ &\{H_B^{\ominus}(T)-H_B^{\ominus}(T_1)\}-\{H_B^{\circ}(T)-H_B^{\circ}(T_1)\}=0\\ &C_{p,B}^{\ominus}(T)-C_{p,B}^{\circ}(T)=0\end{aligned}\right\}\tag{5.4.2}$$

T_1 是某参考温度,式(5.4.2)对理想气体是准确的。

(2) 对熵及 Gibbs 自由能的影响

凝聚相: $S_B^{\ominus}(T)-S_B^{\circ}(T)=0, G_B^{\ominus}(T)-G_B^{\circ}(T)=0$

对于气相：$S_B^\ominus(T) - S_B^\circ(T) = R\ln(p^\circ/p^\ominus) = 0.1094\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

对于在温度 T 时为气相，而在 T_1 时可能不为气相时，则有

$$-\{G_B^\ominus(T) - H_B^\ominus(T_1)\}/T + \{G_B^\circ(T) - H_B^\circ(T_1)\}/T = R\ln(p^\circ/p^\ominus)$$

$$\{G_B^\ominus(T) - G_B^\ominus(T_1)\} - \{G_B^\circ(T) - G_B^\circ(T_1)\} = -R(T - T_b)\ln(p^\circ/p^\ominus)$$

式中 $T > T_b > T_1$，且一般 T_b 为 100 kPa 时的沸腾温度。

对于一个反应过程

$$\Delta_r S_m^\ominus = \Delta_r S_m^\circ + \{R\ln(p^\circ/p^\ominus)\}\delta = \Delta_r S_m^\circ + 0.1094\delta^-\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

式中 δ 为 $\sum_B \nu_B$，ν_B为气体物质的计量数。

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r G_m^\circ - \{RT\ln(p^\circ/p^\ominus)\}\delta \\ &= \Delta_r G_m^\circ - 0.03263\delta\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}(298.15\ \mathrm{K})\end{aligned}$$

以上在最新的数据表[2]中一般均已校正了，但对以前的数据及手册则应特别注意。

§5.5　化学反应亲合势

在§5.1节中曾阐明封闭的 pVT 均相、只有一个化学反应的体系，各物质的起始量给定后，体系的状态只需用 p、T 及 ξ 三个变量描述，对于反应 $0 = \sum_B \nu_B \mathrm{B}$，根据反应进度的定义可得

$$\mathrm{d}n_B = \nu_B \mathrm{d}\xi \tag{5.5.1}$$

代入组成可变体系的热力学基本方程，可得

$$\left.\begin{aligned}\mathrm{d}U &= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \left(\sum_B \nu_B\mu_B\right)\mathrm{d}\xi \\ \mathrm{d}H &= T\mathrm{d}S + p\mathrm{d}V + \left(\sum_B \nu_B\mu_B\right)\mathrm{d}\xi \\ \mathrm{d}F &= -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \left(\sum_B \nu_B\mu_B\right)\mathrm{d}\xi \\ \mathrm{d}G &= -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \left(\sum_B \nu_B\mu_B\right)\mathrm{d}\xi\end{aligned}\right\} \tag{5.5.2}$$

根据 U、H、F、G 可表示成状态变量的函数，

$$U=U(S,V,\xi),H=H(S,p,\xi)$$
$$F=F(T,V,\xi),G=G(T,p,\xi)$$

展开成全微分,并与式(5.5.2)对照,不难得到:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V}=\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p}=\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\sum_{B}\nu_B\mu_B \qquad (5.5.3)$$

今定义一个新的热力学函数 $\mathscr{A}$,称为化学反应亲和势,即

$$\mathscr{A}=-\sum_{B}\nu_B\mu_B \qquad (5.5.4)$$

$\mathscr{A}$是化学反应体系的状态函数,是强度量,这样式(5.5.2)可改写为

$$\left.\begin{aligned}dU&=TdS-pdV-\mathscr{A}d\xi\\ dH&=TdS+Vdp-\mathscr{A}d\xi\\ dF&=-SdT-pdV-\mathscr{A}d\xi\\ dG&=-SdT+Vdp-\mathscr{A}d\xi\end{aligned}\right\} \qquad (5.5.5)$$

同样,根据全微分的性质可以得到一系列的变量关系,为了简要叙述,今以化学反应体系常用的公式 $dG=-SdT+Vdp-\mathscr{A}d\xi$ 为例。如

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\xi}=-S,\quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\xi}=V,\quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=-\mathscr{A} \qquad (5.5.6)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\xi}=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi},\quad \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial \mathscr{A}}{\partial T}\right)_{p,\xi},\quad \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p}=-\left(\frac{\partial \mathscr{A}}{\partial p}\right)_{T,\xi} \qquad (5.5.7)$$

若上述体系中发生 R 个独立化学反应,即

$$0=\sum_{B}\nu_{B,\rho}B(\rho=1,2,\cdots,R)\quad dn_{B,\rho}=\nu_{B,\rho}d\xi\rho$$

$$dn_B=\sum_{\rho}dn_{B,\rho}=\sum_{\rho}\nu_{B,\rho}d\xi\rho$$

不难得到热力学基本方程

$$dG=-SdT+Vdp-\sum_{\rho}^{R}\mathscr{A}\rho d\xi\rho \qquad (5.5.8)$$

$\mathscr{A}\rho$ 是第 ρ 个反应的化学亲合势。

对照可变组成体系热力学基本方程:

$$dG=-SdT+Vdp+\sum\mu_i dn_i$$

不难分析,两者形式上相似,i 物质的量 n_i 对应于反应 ρ 的反应进度 ξ_ρ,i 物

质的化学势 μ_i 对应于化学亲合势的负值 $-\mathscr{A}_\rho$，只需将化学共轭变量(n_i,μ_i)换成化学反应的共轭变量$(\xi_\rho,-\mathscr{A}_\rho)$，就可转化为化学反应体系的关系式。因此，第二章的有关讨论完全可移植到此处。今选择二例。

(1) Maxwell 关系及特性函数

根据式(5.5.8)，可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\xi}=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi},\left(\frac{\partial \mathscr{A}_\rho}{\partial T}\right)=\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,p,\xi_{\rho'\neq\rho}}=S_\rho \tag{5.5.9}$$

$$\left(\frac{\partial \mathscr{A}}{\partial p}\right)_{T,\xi}=-\left(\frac{\partial V}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,p,\xi_{\rho'\neq\rho}}=-V_\rho \tag{5.5.10}$$

$$\left(\frac{\partial \mathscr{A}_\rho}{\partial \xi_{\rho'}}\right)_{T,p,\xi_{\rho'\neq\rho}}=\left(\frac{\partial F_{\rho'}}{\partial \xi_\rho}\right)_{T,p,\xi_{\rho'\neq\rho}}$$

同样，当以 T、p、ξ_1、ξ_2、ξ_R 为独立变量，则 G 就是特性函数，体系的热力学量、偏摩尔反应量都可用 T、p、ξ_1、ξ_2、…、ξ_R 及特性函数 G 和它们的偏微商表达。

(2) $\mathscr{A}$ 与 T、p 之关系，除式(5.5.10)之外还有

$$\left(\frac{\partial \mathscr{A}_\rho}{\partial T}\right)_{p,\xi}=S_\rho=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B},\rho}S_{\mathrm{B}}$$

$$\left(\frac{\partial \mathscr{A}_\rho}{\partial p}\right)_{T,\xi}=-V_\rho=-\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B},\rho}V_{\mathrm{B}}$$

仿照 Gibbs - Helmholtz 方程可得

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\mathscr{A}_\rho}{T}\right)}{\partial T}\right]_{p,\xi}=\frac{H_\rho}{T^2} \tag{5.5.11}$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta_\rho G_{\mathrm{m}}}{T}\right)}{\partial T}\right]_{p,\xi}=-\frac{\Delta_\rho H_{\mathrm{m}}}{T^2} \tag{5.5.12}$$

§5.6 化学反应的方向判据及平衡稳定条件

5.6.1 化学反应的方向判据

根据化学反应体系的热力学基本方程，当体系中仅有一个化学反应时，为式

(5.5.6)

$$dG = -SdT + Vdp - \mathscr{A}d\xi$$

当体系中发生 $R>1$ 个反应时,为式(5.5.9)

$$dG = -SdT + Vdp - \sum_{\rho}^{R} \mathscr{A}_{\rho}d\xi_{\rho}$$

现先讨论第一种情况,根据 Gibbs 自由能减小原理,

$$(dG)_{T,p} = -\mathscr{A}d\xi \leqslant 0 \begin{pmatrix} < & \text{不可逆过程} \\ = & \text{平衡或可逆过程} \end{pmatrix} \tag{5.6.1}$$

将式(5.6.1)转变为反应 $0=\sum\nu_{\rm B}{\rm B}$ 的等温等压化学反应方向的判据应是

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_{\rm B} \nu_{\rm B}\mu_{\rm B} = \Delta_{\rm r}G_{\rm m}$$
$$= -\mathscr{A}(T,p,\xi) \begin{smallmatrix}<\\=\\>\end{smallmatrix} 0 \tag{5.6.2}$$

$<$为正向自动进行($\mathscr{A}>0$),$>$为逆向自动进行($\mathscr{A}<0$),$=$为平衡或可逆过程($\mathscr{A}=0$)。

这也就是 $\mathscr{A} = -\sum_{\rm B}\nu_{\rm B}\mu_{\rm B}$ 为什么称为化学(反应)亲合势的原因。以上反应判据可图示于图 5.6.1。当 $\mathscr{A}>0$ 时正向反应可自动进行。

在第二章中讨论了化学体系热平衡条件、力学平衡条件及相平衡条件,至此利用化学亲合势概念得到了化学平衡条件及化学反应方向的判据。因此,式(5.6.2)是一个重要的反应方向判据和化学平衡条件,是本章的基本理论依据。

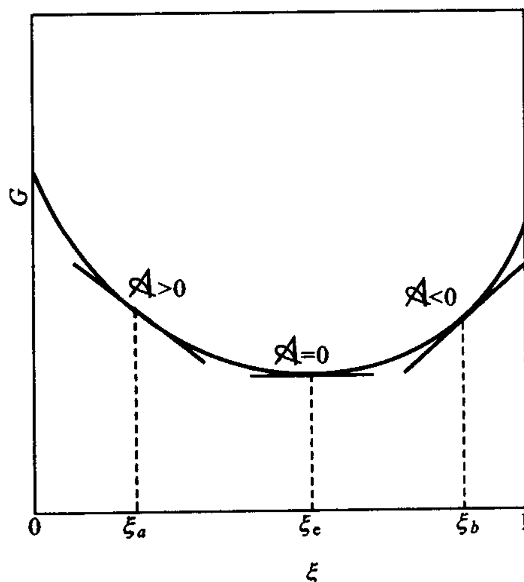


图 5.6.1 体系 Gibbs 自由能与反应进度 ξ 之关系

应特别指出,方向性问题确切说是一个瞬时的概念,因为 $\mathscr{A}$ 是 ξ 的函数,T,p 一定时随 ξ 而变。图 5.6.1 表明,$0=\sum_{\rm B}\nu_{\rm B}{\rm B}$ 反应在 ξ_a 时 $\mathscr{A}>0$,正向自动进行,这个方向的判据是 ξ_a 时之结论,而在 ξ_b 时,$0=\sum_{\rm B}\nu_{\rm B}{\rm B}$ 逆向自动进行,反应方向与 ξ_a 时完

全相反，而在 ξ_e 时正逆向反应可逆进行，速率相等，达到化学平衡。因此，不能笼统地、无条件地说某反应向什么方向进行。

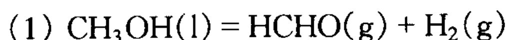
如果 pVT 封闭体系同时发生 R 个反应，$0=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B},\rho}\mathrm{B}$，根据式(5.5.9)，在 T、p 一定时，

$$(\mathrm{d}G)_{T,p}=-\sum_{\rho}^{R}\mathscr{A}_\rho\mathrm{d}\xi_\rho\leqq 0\quad\begin{pmatrix}< & \text{不可逆过程}\\ = & \text{可逆平衡过程}\end{pmatrix}\tag{5.6.3}$$

与只有一个反应时不同的是，允许 R 个反应中有的 $\mathscr{A}_\rho(T,p,\xi_1,\cdots,\xi_R)>0$，而另一些反应 $\mathscr{A}_\rho(T,p,\xi_1,\xi_2,\cdots,\xi_R)<0$，但只要满足 $\sum\mathscr{A}_\rho\mathrm{d}\xi>0$，体系中所有的反应都能正向自动进行，下面讨论的耦合反应即是以此为理论根据的。

5.6.2　化学反应的耦合

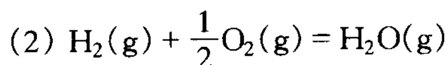
现研究如下两个反应：



(1) $CH_3OH(l)=HCHO(g)+H_2(g)$

$\mathscr{A}_1(298\ \mathrm{K})=-\Delta_1G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298\ \mathrm{K})=-56.23\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}<0$

因此，当以反应(1)构成封闭体系，该反应正向不能自动进行，但逆向可自动进行。



(2) $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(g)$

$\mathscr{A}_2(298\ \mathrm{K})=-\Delta_2G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298\ \mathrm{K})=237.19\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}>0$ 反应(2)能正向自动进行。

依据式(5.6.3)多个反应的体系化学反应方向判据，当反应(1)和(2)耦合，即放在一个反应体系中

$$\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}=\left(\frac{\partial G}{\partial\xi}\right)_{T,p}=-\sum\mathscr{A}_\rho=-[237.19+(-56.23)]\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$=-180.96\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}<0\qquad\sum\mathscr{A}_\rho>0$$

故原来单独时正向不能进行的反应(1)，当与反应(2)耦合时正向变得能进行了。化学反应的耦合可使不能实现的反应得以实现。显然，化学反应方向的判据与熵增加原理、熵补偿原理、Gibbs 自由能减少原理等完全一致的，或者说是针对化学反应体系的具体化。

生物体内反应是在定温定压下进行的，许多单个的反应正向不能进行，而又不能采用改变温度及压力的方法使它们实现，生物体选择了反应耦合这一途径。例如

(1) 葡萄糖 + $H_3PO_3^-$ = 6 − 磷酸葡萄糖 + $H_2O(l)$，$\Delta_1 G_m^{\ominus}(310\ \mathrm{K}) = 12.6\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，这是人体葡萄糖的代谢过程，在标准状态下该反应正向不能进行。

人体内还存在 ATP(三磷酸腺苷)水解成 ADP 的反应：



(2) $ATP + H_2O = ADP + H_2PO_4^-$ $\quad \Delta_2 G_m(310\ \mathrm{K}) = -30.54\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

将两个反应耦合，可得

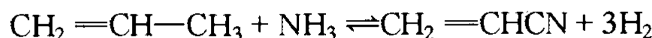


(3) ATP + 葡萄糖 = ADP + 6 − 磷酸葡萄糖

$$\Delta_3 G_m^{\ominus} = \Delta_1 G_m^{\ominus} + \Delta_2 G_m^{\ominus} = -17.9\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} < 0$$

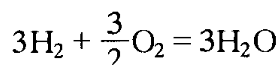
即以反应(2)之化学亲合势去补偿了反应(1)的化学亲合势。从反应式来看，共同的特点是补偿反应(2)的反应物之一是被补偿反应(1)的反应产物，才使这种补偿得以实现。生物体内类似的例子很多，如由小分子合成氨基酸、蛋白质、RNA 和 DNA 等大分子反应，它们的 $\Delta_r G_m > 0$，在热力学上不能正向进行，但借助耦合反应变成可以进行。当然，把热力学原理应用于生物体系应十分谨慎，因为生物体系是敞开体系而不是封闭体系，是非平衡态而不是平衡态，在不少情形下，化学反应速率比热力学平衡更重要，影响更大。

工业生产中也有利用耦合反应的实例，如丙烯生产丙烯腈：



$$CH_2 = CH - CH_3 + NH_3 \rightleftharpoons CH_2 = CHCN + 3H_2$$

该反应产率很低，当与反应



$$3H_2 + \frac{3}{2}O_2 = 3H_2O$$

耦合时，生产丙烯腈的产率就提高，这也是丙烯腈制备中最经济的工艺。

应指出，此节讨论的是化学平衡，实际上一切物质变化的平衡耦合的原理是相通的。

5.6.3 化学反应平衡稳定条件

在第二章曾经提出了平衡稳定性问题，并论证了热、力学、化学及扩散稳定性条件，对于化学反应体系平衡稳定性条件又是什么呢？依据平衡态稳定性的 Gibbs 自由能判据，其普遍性的原则是：$G^e < G$ 或 $(\Delta G)_{T,p} = G - G^e > 0$（$G^e$ 为平衡态时的 Gibbs 自由能），其等价形式为 $(\delta G)_{T,p} = 0$，同时 $(\delta^2 G)_{T,p} > 0$，即对 pVT 封闭体系，在 T、p 恒定时稳定平衡态的 Gibbs 自由能具有严格的极小值。

若体系内只有一个化学反应，

$$0 = \sum \nu_B B$$

则其平衡条件为

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_e = -\mathscr{A}(T, p, \xi_e) = \sum \nu_B \mu_B = 0 \tag{5.6.4}$$

而平衡稳定条件为

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_e = -\left(\frac{\partial \mathscr{A}}{\partial \xi}\right)_e = \frac{\partial}{\partial \xi}(\sum \nu_B \mu_B)_e > 0 \tag{5.6.5}$$

或者写为

$$\left(\frac{\partial \mathscr{A}}{\partial \xi}\right)_e < 0 \tag{5.6.6}$$

由此可得到许多有益的关于化学平衡移动的定量规律，下面就化学平衡时之 Le Chatelier 原理进一步加以讨论。

5.6.4 Le Chatelier 原理与化学平衡移动问题

在第二章关于平衡态稳定性的讨论中曾对热、力学、化学物质对平衡稳定的影响展开了讨论，提出 Le Chatelier 原理是平衡态稳定性条件的必然结果。现在得到了化学反应体系平衡稳定条件，实际上也得到了化学反应平衡的 Le Chatelier 原理的热力学的理论基础。下面就一个反应的封闭体系 $\mathscr{A} = \mathscr{A}(T, p, \xi)$ 进行分析。

先讨论温度对化学反应的影响。在 p 恒定时，有循环关系：

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{p,\mathscr{A}} &= -(\partial \mathscr{A}/\partial T)_{p,\xi}/(\partial \mathscr{A}/\partial \xi)_{T,p} \\ &= -(\partial H/\partial \xi)_{T,p}/[T(\partial \mathscr{A}/\partial \xi)_{T,p}]\end{aligned} \tag{5.6.7}$$

因为 $(\partial H/\partial \xi)_{T,p} = \sum \nu_B H_B = \Delta_r H_m$ 是偏摩尔反应焓，$\Delta_r H_m > 0$ 为反应的吸热方向，由于式(5.6.6) $(\partial \mathscr{A}/\partial \xi)_{T,p} < 0$，因此根据式(5.6.7)，可得在 p、$\mathscr{A}$ 恒定条件下，

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} > 0, \text{吸热方向}, \qquad \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{p,\mathscr{A}} > 0$$

升高温度时，反应向吸热方向移动，即吸热方向的反应进度增加；

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} < 0, \text{放热方向}, \qquad \left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_{p,\mathscr{A}} < 0$$

升高温度，放热方向的反应进度减少，即升高温度不利于放热方向的反应。

其次，讨论压力对化学反应的影响(在 T、$\mathscr{A}$ 一定时)。

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_{T,\mathscr{A}} = -(\partial \mathscr{A}/\partial p)_{T,\xi}/(\partial \mathscr{A}/\partial \xi)_{T,p}$$
$$= (\partial V/\partial \xi)_{T,p}/(\partial \mathscr{A}/\partial \xi)_{T,p}$$

由式(5.6.6)，$(\partial \mathscr{A}/\partial \xi)_{T,p}<0$，而$(\partial V/\partial \xi)_{T,p}=\Delta_r V_m$是化学反应的偏摩尔反应体积，写成差值的形式

$$\Delta_r V_m = \sum_{生成物B} \nu_B V_B - \sum_{反应物A} \nu_A V_A \tag{5.6.8}$$

若$\Delta_r V_m>0$，反应体系体积增加，$(\partial \xi/\partial p)_{T,\mathscr{A}}<0$，增加压力反应进度减少，不利于体积增大方向的反应；若$\Delta_r V_m<0$，反应体系体积减少，$(\partial \xi/\partial p)_{T,\mathscr{A}}>0$，增加压力反应进度增加，有利于体积减少方向的反应。

最后讨论物质的量对化学平衡稳定的影响，但这里只能作定性的讨论，对于具体的反应类型的具体分析放在§5.7及§5.8中讨论。

化学反应平衡稳定条件$(\partial \mathscr{A}/\partial \xi)_{T,p}<0$表明，在$T$、$p$一定条件下，当增大$\xi$时必然引起$\mathscr{A}$的减少，不利于正向反应进行，即平衡向减弱该方向转移；如果$(\partial \mathscr{A}/\partial \xi)_{T,p}>0$，即$T$、$p$一定时，$\xi$增大反而使$\mathscr{A}$也增加，$\mathscr{A}$增加又使$\xi$更大，形成了一个化学反应的陷阱，这样化学反应体系就成为不需任何代价便能获得产品的机器。热力学理论断言，这在自然界是不能实现的，实践上也从未见过这样的体系。

对于化学反应中具体的物质，将$dn_B=\nu_B d\xi$代入式(5.6.6)，可得

$$\left(\frac{\partial \mathscr{A}}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \nu_B\left(\frac{\partial \mathscr{A}}{\partial n_B}\right)_{T,p}<0 \qquad (pVT\ 封闭体系) \tag{5.6.9}$$

在正向化学反应方向上($\mathscr{A}>0$)，对反应物中某一组分，因$\nu_B<0$，$(\partial \mathscr{A}/\partial n_B)_{T,p}>0$，为使$d\mathscr{A}<0$趋向稳定平衡态($\mathscr{A}=0$)，必然是$dn_B<0$(反应物减少)。对生成物而言，因$\nu_B>0$，$(\partial \mathscr{A}/\partial n_B)_{T,p}<0$，反应趋向稳定平衡态($\mathscr{A}=0$)，$d\mathscr{A}<0$，$dn_B>0$，有利于向生成产物的方向移动。

应指出，在讨论物质的量对化学平衡的影响时，应用$(\partial \mathscr{A}/\partial \xi)_{T,p}<0$的原理必须指明反应的具体方向。由于化学平衡$\xi_e$时，$\mathscr{A}=0$，离开平衡时，$\mathscr{A}>\mathscr{A}_e=0$，但在图5.5.1中所示$0\sim\xi_e$段与$\xi_e\sim1$段，反应方向不同，$0=\sum_B \nu_B B$反应中反应物与产物的含意不同了，在$0\sim\xi_e$段的反应物在$\xi_e\sim1$段是产物，即反应物与产物的位置互换了。有些文章提出Le Chatelier原理有时“失败”了，往往是忽视了这个问题。

Le Chatelier原理是关于平衡移动的一个经验性的、定性的规律，具有简洁、方便的特色，但不能当成万能的无所不包的普通法则，只有建立在热力学定律基

础之上的平衡稳定性理论及其所推出的具体规律才是严格的、可定量化的规律。我们既不抹杀 Le Chatelier 原理的作用与功绩，也不能把 Le Chatelier 原理当成一个"筐"，什么平衡移动问题都冠以 Le Chatelier 原理往里装。平衡态稳定原理为 Le Chatelier 原理提供了理论依据，但并不能反过来说 Le Chatelier 原理就是平衡态稳定性理论。

§5.7 化学平衡等温式与标准平衡常数

体系中的化学反应在一定温度、压力下达到化学平衡后，则反应物、生成物的逸度或活度存在一种简单而又统一的制约关系，即平衡常数。历史上往往采用质量作用定律来产生，但质量作用定律是化学动力学中基元反应速率的规律，而平衡常数在热力学中是化学平衡条件和各物质化学势等温式相结合的必然结果。化学平衡等温式的建立又把标准平衡常数与标准摩尔反应 Gibbs 自由能联系在一起，为由热力学状态函数求算平衡常数架起了桥梁。

理想体系的公式、规律往往简单、规整，但非理想体系所得公式更普通，因此本书拟从非理想体系与理想体系互相交叉给予介绍。

5.7.1 气体体系化学反应平衡

有一实际气体体系（可为理想或非理想气体），发生如下化学反应



$$0 = \sum_{B} \nu_B B(\text{B 为气体物质}) \qquad (R_1)$$

化学平衡条件为

$$\mathscr{A}(T, p, \xi_e) = -\sum_{B} \nu_B \mu_B = 0 \qquad (5.7.1)$$

平衡时，各物质的化学势等温式为

$$\mu_B(T, p, \xi_e) = \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln(f_B/p^{\ominus})$$

$\mu_B^{\ominus}(T)$为纯 B 气体在 $T, p^{\ominus}$ 的理想气体化学势，将 μ_B 代入式(5.7.1)，则得

$$-\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -\sum_{B} \nu_B \mu_B^{\ominus}(T) = RT\ln \prod (f_B/p^{\ominus})^{\nu_B} \qquad (5.7.2)$$

式中 $\prod (f_B/p^{\ominus})^{\nu_B}$称为气体反应 R_1 的标准平衡常数。用符号 $K_f^{\ominus}$ 表示，即

$$K_f^{\ominus}(T)=\prod_{\mathrm{B}}\left(\frac{f_{\mathrm{B}}}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{B}}}=\prod\left(\frac{\gamma_{\mathrm{B}}x_{\mathrm{B}}p}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{B}}}\tag{5.7.3}$$

或 $$K_f^{\ominus}(T)/K_\gamma=\prod\left(\frac{x_{\mathrm{B}}p}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{B}}}=K_x\prod\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{B}}}$$

$$K_\gamma=\prod_{\mathrm{B}}\gamma_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}},K_x=\prod_{\mathrm{B}}x_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}$$

当为理想气体时，$f_{\mathrm{B}}=p_{\mathrm{B}},\gamma_{\mathrm{B}}=1$，则理想气体反应平衡常数为

$$K_p^{\ominus}(T)=\prod\left(\frac{p_{\mathrm{B}}}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{B}}}=\prod\left(\frac{x_{\mathrm{B}}p}{p^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{B}}}\tag{5.7.4}$$

式(5.7.4)代入式(5.7.2)，则得

$$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)=-RT\ln K_f^{\ominus}(T)\qquad(\text{气体反应})$$

$$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)=-RT\ln K_p^{\ominus}(T)\qquad(\text{理想气体体系})\tag{5.7.5}$$

式(5.7.5)称为化学平衡等温式，$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)$是化学反应 R_1 的标准摩尔反应 Gibbs 自由能变，式(5.7.5)的作用之一是可由 $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 与 $K_f^{\ominus}(T)$之间互相求算。由于 $\mu_{\mathrm{B}}^{\ominus}(T)$仅是温度的函数，因此，$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)$及 $K_f^{\ominus}(T)$也只是温度的函数，与反应体系的压力及体积无关，因此，可写出平衡常数与 T 的函数关系。

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_f^{\ominus}(T)}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_{\mathrm{r}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)}{RT^2}\tag{5.7.6}$$

式(5.7.6)即 van't Hoff 方程。

在反应平衡时 ξ_{e} 一定，体系只有两个独立变量，若用 T、p 描述状态，则 K_γ、K_x 也都是 T、p 的函数，T、p 一定则体系的一切平衡性质也就确定了。

除了标准平衡常数外，常用的其它经验平衡常数还有：

$$K_c(T)=\prod_{\mathrm{B}}c_{\mathrm{B}}{}^{\nu_{\mathrm{B}}},\quad K_x(T,p)=\prod_{\mathrm{B}}(x_{\mathrm{B}}{}^{\nu_{\mathrm{B}}})\tag{5.7.7}$$

c_{B} 为气体物质 B 的体积摩尔浓度，x_{B} 为气体物质 B 的摩尔分数，p 为气体总压力，对于理想气体，$p_{\mathrm{B}}=c_{\mathrm{B}}RT$ 及 $p_{\mathrm{B}}=x_{\mathrm{B}}p$，则有下列关系：

$$K_p^{\ominus}=K_c\left(\frac{RT}{p^{\ominus}}\right)^{\Sigma\nu_{\mathrm{B}}}=K_x\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\Sigma\nu_{\mathrm{B}}}\tag{5.7.8}$$

$K_p^{\ominus}$、K_c 只是温度的函数，而 K_x 则是温度和压力的函数。

平衡常数是化学反应平衡(限度)特征物理量，从理论上和实践上都非常重要，对其基本性质要正确把握。

(1) 平衡常数与表示化学反应的方程式呈一一对应关系，如同一个合成氨

反应的两种写法的反应式，其对应的平衡常数不一样，设气体为理想气体。

$$0=-\frac{1}{2}N_2(g)-\frac{3}{2}H_2(g)+NH_3(g) \qquad (\alpha)$$

$$0=-N_2(g)-3H_2(g)+2NH_3(g) \qquad (\beta)$$

显然，$K_{p,\alpha}^{\ominus 2}=K_{p,\beta}^{\ominus}$。

所以，平衡常数应与化学反应方程式相对应，不能笼统地说合成氨反应的平衡常数是多少。

(2) 正逆反应的平衡常数互为倒数关系。

(3) $K_p^{\ominus}(T)$与$K_x(T,p)$是无量纲的纯数，其值在$0\sim\infty$间，K_c则是有量纲的。

(4) 平衡常数的计算并由此求得平衡时物质的浓度、转化率、产率等，是实现这个化学反应在特定温度压力下的极限，决不能超越它。

计算的大致步骤为：① 由表册查得化学反应中各物质的$\Delta_f G_m^{\ominus}(298\ K)$或$\Delta_f H_m^{\ominus}(298\ K)$、$S_m^{\ominus}(298\ K)$，计算$\Delta_r G_m^{\ominus}(298\ K)$；② 求$\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$并根据$\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K_f^{\ominus}(T)$求$K_f^{\ominus}(T)$；③ 求算各反应物质的$\gamma_B$，进而求出$K_\gamma$；④ 根据$K_f^{\ominus}(T)=K_\gamma K_x(p/p^{\ominus})^{\sum_B \nu_B}$求出$K_x$；⑤ 计算所需的量如转化率、产率等。

5.7.2 溶液相的化学反应平衡

对于溶液中的反应$0=\sum_B \nu_B B$，当在非理想体系中时，由于存在各种标准状态活度的定义，所以其平衡常数的表达也不相同，分别讨论如下。

(1) 当为混合物时，均以混合物体系的T、p下的纯物质为标准态(参考态同标准态)，因此根据$\sum_B \nu_B\mu_B^l(T,p,\xi_e)=0$及$\mu_B^l(T,p,\xi_e)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln a_B$，可写出化学反应平衡等温式：

$$\Delta_r G_m^*(T,p)=\sum\nu_B\mu_B^*(T,p)=-RT\ln\prod a_B^{\nu_B}=-RT\ln K_a(T,p) \qquad (5.7.9)$$

当$p=p^{\ominus}$时，则可写成

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T)=-RT\ln K_a^{\ominus}(T)$$

当为理想溶液时，$\gamma_B=1$，则

$$K_a^{\ominus}(T)=K_\gamma^{\ominus}K_x^{\ominus}=K_x^{\ominus}(T) \qquad (5.7.10)$$

(2) 当为溶液时，溶剂取与溶液相同T、p时的纯溶剂为标准态，而溶质则

可取不同的标准态,因而其化学反应平衡等温式及平衡常数也就不同,可分别讨论如下。

当以摩尔分数 x_B 表示溶液组成时的活度,则

$$\mu_B(T,p,x_C)=\mu_B^*(\text{hyp},T,p)+RT\ln a_B$$
$$=\mu_B^*(\text{hyp},T,p)+RT\ln(\gamma_B x_B)$$

则

$$\Delta_r G_m^*(T,p)=-RT\ln\prod a_B{}^{\nu_B}=-RT\ln K_{a,x} \qquad (5.7.11)$$

此处虽写作 $\Delta_r G_m^*$,但与混合物时之式(5.7.9)在理解上应不同,因为溶质、溶剂的标准态虽然都为纯态,但蒸气压是有区别的。根据式(5.7.11)。

$$K_{a,x}=\prod a_{x,B}^{\nu_B}=\prod(\gamma_{x,B}x_B)^{\nu_B}=K_{\gamma,x}K_x \qquad (5.7.12)$$

当以质量摩尔浓度 m_B 表示浓度时的活度,则

$$\mu_B(T,p,x_C)=\mu_B^{\triangle}(\text{hyp},T,p,m_B^{\ominus})+RT\ln(a_{m,B}/m_B^{\ominus})$$
$$=\mu_B{}^{\triangle}(\text{hyp},T,p,m_B^{\ominus})+RT\ln(\gamma_{m,B}m_B/m_B^{\ominus})$$

则

$$\Delta_r G_m^{\triangle}=\sum\nu_B\mu_B^{\triangle}(T,p)=-RT\ln\prod a_{m,B}=-RT\ln K_{a,m} \qquad (5.7.13)$$

$$K_{a,m}=\prod(a_B/m_B{}^{\ominus})^{\nu_B}=\prod(\gamma_{m,B}m_B/m_B^{\ominus})^{\nu_B}=K_{\gamma,m}K_{m/m^{\ominus}}$$

$$K_{\gamma,m}=\prod\gamma_{m,B}^{\nu_B},\ K_{m/m^{\ominus}}=\prod(m_B/m_B^{\ominus})^{\nu_B} \qquad (5.7.14)$$

当以物质的量浓度表示的活度时,则

$$\mu_B(T,p,x_C)=\mu_B^{\square}(\text{hyp},T,p,c_B^{\ominus})+RT\ln a_{c,B}/a_B^{\ominus}$$
$$=\mu_B^{\square}(\text{hyp},T,p,c_B^{\ominus})+RT\ln(\gamma_{c,B}c_B/c_B^{\ominus})$$

则

$$\Delta_r G_m^{\square}=\sum\nu_B\mu_B^{\square}=-RT\ln\prod(a_{c,B}/c_B^{\ominus})^{\nu_B}$$
$$=-RT\ln\prod(\gamma_{c,B}c_B/c_B^{\ominus})^{\nu_B}=-RT\ln K_{a,c} \qquad (5.7.15)$$

$$K_{a,c}=\prod(a_{c,B}/a_B^{\ominus})^{\nu_B}=\prod(\gamma_{c,B}c_B/c_B^{\ominus})^{\nu_B}$$
$$=K_{\gamma,c}K_{c/c^{\ominus}}$$

$$K_{\gamma,c}=\prod(\gamma_{B,c})^{\nu_B},\ K_{c/c^{\ominus}}=\prod(c_B/c_B^{\ominus})^{\nu_B} \qquad (5.7.16)$$

不难得到,当为理想溶液时,

$$K_{\gamma,x}=1,\ K_{\gamma,m}=1,\ K_{\gamma,c}=1$$

$$K_x=\prod x_B^{\nu_B},K_{m/m^\ominus}=\prod(m_B/m_B^\ominus)^{\nu_B},K_{c/c^\ominus}=\prod(c_B/c_B^\ominus)^{\nu_B} \tag{5.7.17}$$

对于凝聚态化学反应,压力对平衡常数的影响近似可忽略,

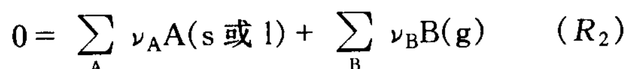
$$K_{a,x}(T,p)=K_{a,x}^\ominus(T)$$

以上讨论同样适用于固溶体中的反应。

由上不难看出,非理想体系与理想体系平衡常数及化学平衡等温式形式上是相同的,唯有一个是活度或逸度,一个是浓度或压力,这是因为这些公式均是依据化学势等温式得到的公式和规律,这个论点在其它场合也适用。

5.7.3　纯凝聚体与混合气体反应的平衡

纯凝聚体物质与气体的反应式为



$$0=\sum_A \nu_A A(\text{s 或 l})+\sum_B \nu_B B(g) \qquad (R_2)$$

式中 A 为纯固体或纯液体,且气体不溶解其中,B 为气体混合物中之物质,如 $Ag_2O(s)=2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$。在 T、p 条件下,化学反应平衡条件为

$$\sum_A \nu_A\mu_A^{*s}(T,p)+\sum_B \nu_B\mu_B^g(T,p_B)=0 \tag{5.7.18}$$

p_B 为物质 B 在气体中的分压。

各物质的化学势可表示如下:

$$\mu_A^{*s}(T,p)=\mu_A^{\ominus s}(T)+\int_{p^\ominus}^{p}V_A^{*s}\mathrm{d}p$$

$$\mu_B^g(T,p_B)=\mu_B^{\ominus g}(T)+RT\ln(f_B/p^\ominus)$$

代入式(5.7.18):

$$\sum\nu_A\mu_A^{\ominus s}(T)+\int_{p^\ominus}^{p}\left(\sum_A\nu_A V_A^{*s}\right)\mathrm{d}p+\sum\nu_B\mu_B^{\ominus g}(T)=-RT\ln\prod(f_B/p^\ominus)^{\nu_B}$$

其中

$$(\partial G^\ominus/\partial\xi)_{T,p}=\Delta_r G_m^\ominus(T)=\sum\nu_A\mu_A^{\ominus s}(T)+\sum\nu_B\mu_B^{\ominus g}(T) \tag{5.7.19}$$

$$K_f(T,p)=\prod_B(f_B/p^\ominus)^{\nu_B} \tag{5.7.20}$$

可得

$$\Delta_r G_m^\ominus(T)+\int_{p^\ominus}^{p}(\sum\nu_A V_A^{*s})\mathrm{d}p=-RT\ln K_f(T,p) \tag{5.7.21}$$

当 $p = p^{\ominus}$，由式(5.7.21)可得

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT\ln K_f^{\ominus}(T) \tag{5.7.22}$$

并由式(5.7.21)及式(5.7.22)可得

$$-RT\ln\{K_f(T,p)/K_f^{\ominus}(T)\} = \int_{p^{\ominus}}^{p} \left(\sum_A \nu_A V_A^{*s}\right)\mathrm{d}p \tag{5.7.23}$$

当压力不大时，式(5.7.23)右方积分项近似为零，故有

$$K_f(T,p) \approx K_p^{\ominus}(T)$$

式(5.7.21)和式(5.7.22)都是反应式 R_2 的化学平衡等温式，对照气体化学反应平衡等温式 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT\ln K_f^{\ominus}(T)$，形式上完全相同，但有差别，主要有三点：(1) 平衡常数之表达式(5.7.22)中只包括参与反应的气体物质 B 的逸度，而参与反应的固态(或液态)纯物质 A 不包括在 $K_f^{\ominus}(T)$ 中。(2) 式(5.7.22)是在总压力 $p = p^{\ominus}$ 时才严格成立，只有认为凝聚体物质 A 的化学势与总压力无关时，式(5.7.22)在任何压力下可作为近似公式加以应用，而式(5.7.5)才对总压力没有限制。(3) 化学平衡等温式(5.7.21)中之 $K_f(T,p)$ 是 T、p 的函数，但有时只是温度的函数，具体由相律确定。例如反应 $Ag_2O(s) = 2Ag(s) + (1/2)O_2(g)$，根据相律，组分数 $K=2$，ϕ(相) $=3$，则 $f = K - \phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$，即 T、p 只有一个是独立变量。类似的反应如 $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$、$NH_4HS(s) = H_2S(g) + NH_3(g)$。

§ 5.8　化学反应的 $\Delta_r G_m$

在上一节中研究的是已处于化学平衡的反应($\Delta_r G_m = 0$)，其中化学平衡状态的平衡常数及化学反应平衡等温式是化学反应平衡时所能达到的限度。然而，研究化学反应尚未达到平衡时的 $\Delta_r G_m$ 也十分必要，它能对化学反应的方向提供直接的信息和对一些基本问题(如催化剂能否改变反应的平衡性质)能给以科学的解答。

若 pVT 封闭体系发生下列一个反应：

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

体系中各物质若为气体，其化学势为

$$\mu_B(T,p,\xi) = \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln(f_B/p^{\ominus})$$

则

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B(T, p, \xi)$$
$$= \sum_B \nu_B \mu_B^{\ominus}(T) + RT\ln \prod (f_B/p^{\ominus})^{\nu_B} \tag{5.8.1}$$

由于 $\sum \nu_B \mu_B^{\ominus}(T) = \Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT\ln K_f^{\ominus}(T)$，且令 $Q_f = \prod (f_B/p^{\ominus})^{\nu_B}$，则

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus}(T) + RT\ln Q_f$$
$$= -RT\ln K_f^{\ominus}(T) + RT\ln Q_f \tag{5.8.2}$$

式中之 Q_f 是化学反应 R_1 的逸度商，f_B 是化学反应某一反应进度 ξ 时 B 气体的逸度，只有当 $\xi = \xi_e$ 时，f_B 是化学平衡时 B 之逸度，Q_f 也就相当于平衡常数。不难分析式(5.8.2)不仅提供由 $K_f^{\ominus}(T)$或 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$与 Q_f 求 $\Delta_r G_m$ 的途径，而且可通过 Q_f 与 $K_f^{\ominus}(T)$对比作为化学反应方向性的判据：

$$\left.\begin{array}{ll} Q_f < K_f^{\ominus}(T) & \text{反应 } R_1 \text{ 正向自动进行} \\ Q_f > K_f^{\ominus}(T) & \text{反应 } R_1 \text{ 逆向自动进行} \\ Q_f = K_f^{\ominus}(T) & \text{反应 } R_1 \text{ 达到平衡或可逆过程} \end{array}\right\} \tag{5.8.3}$$

不仅如此，还可通过调节反应物或产物的量改变 Q_f 来改变反应方向。若希望反应正向进行，则可增加反应物的量或反应产物从气相移去的办法降低 Q_f 值保持 $Q_f < K_f^{\ominus}(T)$，如合成氨反应中用冷冻法使 NH_3 凝结从气体中分离出去降低 $f_{NH_3}(p_{NH_3})$。

若反应 R_1 为溶液反应，从式(5.8.1)及式(5.8.2)可得到以纯物质 B 在 T、p 时为标准态定义活度的摩尔反应 Gibbs 自由能变的公式：

$$\Delta_r G_m(T, p, \xi) = \Delta_r G_m^*(T, p) + RT\ln \prod a_{x,B}^{\nu_B}$$
$$= \Delta_r G_m^{\ominus}(T) + \int_{p^{\ominus}}^{p} (\sum \nu_B V_B^*) dp + RT\ln Q_{a,x}$$
$$= -RT\ln K_a^{\ominus}(T) + \int_{p^{\ominus}}^{p} (\sum \nu_B V_B^*) dp + RT\ln Q_{a,x}$$
$$= -RT\ln K_a^{\ominus}(T) + RT\ln Q_{a,x} \tag{5.8.4}$$

$Q_{a,x}$称为相对活度商，显然上式最后一个等式把 $\int_{p^{\ominus}}^{p} (\sum \nu_B \mu_B^*) dp$ 当作零而忽略不计，或者 $p = p^{\ominus}$时发生的化学反应，由式(5.8.4)可得到等温等压溶液化学反应方向判据

$$\left.\begin{array}{ll}Q_{a,x}<K_{a,x}(T,p)\approx K_a^{\ominus}(T) & R_1\text{ 反应正向自动进行}\\ Q_{a,x}>K_{a,x}(T,p)\approx K_a^{\ominus}(T) & R_1\text{ 反应逆向自动进行}\\ Q_{a,x}=K_{a,x}(T,p)\approx K_a^{\ominus}(T) & R_1\text{ 反应到达平衡态或可逆过程}\end{array}\right\}\tag{5.8.5}$$

对于纯液体或纯固体与气体混合物的反应，

$$0=\sum_{A}\nu_A A(\text{s 或 l})+\sum_{B}\nu_B B(g)=\sum_{C}\nu_C C \qquad (R_2)$$

反应 R_2 之写法中 C 代表 A 及 B,根据同样的方法,可写出 $\Delta_r G_m$ 之等式：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \sum_{C}\nu_C\mu_C^{\ominus}+\int_{p^{\ominus}}^{p}\{\sum\nu_A V_A^*(s)\}dp+RT\ln\prod(f_B/p^{\ominus})^{\nu_B}\\ &=-RT\ln K_f^{\ominus}(T)+\int_{p^{\ominus}}^{p}\{\sum\nu_A V_A^*(s)\}dp+RT\ln\prod(f_B/p^{\ominus})^{\nu_B}\\ &=-RT\ln K_f^{\ominus}(T)+RT\ln Q_f \end{aligned}\tag{5.8.6}$$

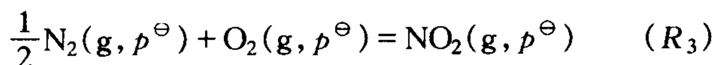
式(5.8.6)是反应 R_2 在 $p=p^{\ominus}$ 时或 $\int_{p}^{p^{\ominus}}\{\sum\nu_A V_A^*(s)\}dp$ 可忽略时的 $\Delta_r G_m$ 之表达式,并由此可判据 R_2 反应的方向。

$$\left.\begin{array}{ll}Q_f<K_f(T,p)\approx K_f^{\ominus}(T) & R_2\text{ 反应正向自动进行}\\ Q_f>K_f(T,p)\approx K_f^{\ominus}(T) & R_2\text{ 反应逆向自动进行}\\ Q_f=K_f(T,p)\approx K_f^{\ominus}(T) & R_2\text{ 反应处于平衡态或可逆过程}\end{array}\right\}\tag{5.8.7}$$

这是通过 $\Delta_r G_m$ 判据化学反应方向及从热力学上对化学反应进行调控的一种方法。

如§5.8 中提到的 $Ag_2O=2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$,由于根据相律只有一个独立变量,即 T 或 p_{O_2} 只有一种是独立可变的,如在空气情况下,$p_{O_2}=0.21p^{\circ}$($p^{\circ}=101.3$ kPa),在 $p_{O_2}>0.21\ p^{\circ}$ 的温度下 Ag_2O 是稳定的,当 $p_{O_2}<0.21\ p^{\circ}$ 则 $Ag_2O(s)$就要分解。

有人从热力学计算表明,298 K、$p^{\ominus}$时用氧来固氮生成 $NO_2(g)$不可能,即下述反应正向不能自动进行：

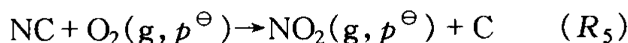


$$\frac{1}{2}N_2(g,p^{\ominus})+O_2(g,p^{\ominus})=NO_2(g,p^{\ominus}) \qquad (R_3)$$

即 $\Delta_r G_m(R_3)>0$,能否通过催化方法分步将上述反应改变方向呢?



$$\frac{1}{2}N_2(g,p^{\ominus})+C(\text{催化剂})=NC \qquad (R_4)$$



$$NC + O_2(g, p^{\ominus}) \rightarrow NO_2(g, p^{\ominus}) + C \qquad (R_5)$$

根据 Hess 定律，$R_4 + R_5 = R_3$，因此 $\Delta_r G_m(R_4) + \Delta_r G_m(R_5) = \Delta_r G_m(R_3) > 0$，反应仍是逆向自动进行，这就是为什么催化剂不能改变反应的热力学平衡性质的依据。

这里有一点必须特别指出，并不是有反应一定有平衡和平衡常数，以反应 $Hg(s) + S(s) = HgS(s)$ 为例，根据热力学的数据可得该反应之 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298\ K) = -48.78\ kJ \cdot mol^{-1} < 0$，但不能由此去计算该反应的平衡常数，因为反应物与产物不互溶，均处在纯态（标准态），$a_B = 1$，根据 $\Delta_r G_m$ 计算式，

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \prod a_B^{\nu_B} = \Delta_r G_m^{\ominus} \neq 0$$

而平衡态是 T、p 一定时 $\Delta_r G_m = 0$ 之状态，该反应 $\Delta_r G_m$ 永远不为零，即永远达不到平衡，由此可得到这样一条认识，对于互不相溶之纯态凝聚相物质间的反应，没有平衡常数可言。

§5.9 诸因素$(T, p, \cdots)$对化学平衡的影响

化学平衡是热力学中极为重要的部分，不仅在实践上其一系列规律具有指导意义，便于调动积极因素，抑制消极因素，在理论上也是把物理学的理论与化学体系结合的成功范例。必须进一步探究各种因素如温度、压力、物料比、惰性气体等对化学平衡（平衡常数、平衡转化率、平衡产率）的影响问题。

5.9.1 温度与平衡常数

在§5.7中已得到了各类反应的平衡常数与化学平衡等温式，由此对温度进行偏微商即得平衡常数与温度的关系。如

气相反应 $\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT\ln K_f^{\ominus}(T)$ (5.7.5)

溶液反应 $\Delta_r G_m^{*}(T, p) = -RT\ln K_{a,x}^{*}(T, p)$ (5.7.9)

分别对 T 进行偏微商，根据 Gibbs – Helmholtz 公式，可得

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{T}\right)}{dT} = \frac{-\Delta_r H_m^{\ominus}(T)}{T^2}, \quad \frac{d\ln K_f^{\ominus}(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(T)}{RT^2} \tag{5.9.1}$$

$$\left[\frac{\partial\left\{\frac{\Delta_r G_m^{*}(T, p)}{T}\right\}}{\partial T}\right]_p = \frac{-\Delta_r H_m^{*}(T, p)}{T^2}, \quad \left[\frac{\partial \ln K_{a,x}^{*}(T, p)}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta_r H_m^{*}(T, p)}{RT^2} \tag{5.9.2}$$

对于纯凝聚相与气相间的反应,$0=\sum_{\text{A}}\nu_{\text{A}}\text{A(s)}+\sum_{\text{B}}\nu_{\text{B}}\text{B(g)}$,根据式(5.7.21)对 T 偏微商如下:

$$\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(T)}{T}+\int_p^{p^{\ominus}}\frac{1}{T}(\sum\nu_A V_A^{*s})\mathrm{d}p=-R\ln K_f(T,p)$$

$$\left[\frac{\partial\ln K_f(T,p)}{\partial T}\right]_p=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(T)}{RT^2}+\frac{1}{RT^2}\int_p^{p^{\ominus}}\sum\nu_A\left\{V_A^{*s}-T\left(\frac{\partial V^{*s}}{\partial T}\right)_p\right\}\mathrm{d}p$$

$$=\frac{1}{RT^2}\left\{\Delta_r H_m^{\ominus}(T)+\int_p^{p^{\ominus}}\sum\nu_A\left(\frac{\partial H_A^{*s}}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p\right\}$$

$$=\frac{1}{RT^2}\left\{\Delta_r H_m^{\ominus}(T)+\int_p^{p^{\ominus}}\left(\frac{\partial\Delta_r H_m^{*s}}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p\right\}\tag{5.9.3}$$

式中 $\Delta_r H_m^{*s}=\sum_{\text{A}}\nu_A H_A^{*s}$ 是参与反应的纯固体(或纯液体)物质的摩尔反应焓变。同样,由于对凝聚相的焓变压力影响极小,忽略式(5.9.3)中之积分项,则得

$$\left[\frac{\partial\ln K_f(T,p)}{\partial T}\right]_p=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(T)}{RT^2}\tag{5.9.4}$$

式(5.9.1)、式(5.9.2)、式(5.9.3)和式(5.9.4)都称为 van't Hoff 方程,该方程不仅对化学反应平衡广泛应用,由于相平衡可当作化学平衡的特例,因此对相平衡也可应用 van't Hoff 方程。

如果以平衡常数之升降来判断对反应有利与否,则根据 van't Hoff 方程可得如下结论:

$$\left.\begin{array}{l}\text{升高温度对 }\Delta_r H_m^{\ominus}(T)>0\text{ 的反应有利}\\ \text{降低温度对 }\Delta_r H_m^{\ominus}(T)<0\text{ 的反应有利}\\ \text{温度对 }\Delta_r H_m^{\ominus}(T)=0\text{ 的反应平衡无影响}\end{array}\right\}\tag{5.9.5}$$

Le Chatelier 原理与此结论是一致的,不过式(5.9.4)及 van't Hoff 方程存在定量关系,在 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$或 $\Delta_r H_m^{*}(T,p)$与 T 关系确定后,即可由一个温度 T_1 的平衡常数 $K_a^{\ominus}(T_1)$求算另一个温度 T_2 时的平衡常数 $K_a^{\ominus}(T_2)$。或者已知两个温度下的平衡常数求反应的 $\Delta_r H_m^{*}(T,p)$或 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$。可见 van't Hoff 方程是十分重要的热力学关系,当 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$或 $\Delta_r H_m^{*}(T,p)$在所研究的温度区间内基本为常数时,则可得到 van't Hoff 方程的积分形式:

$$\ln\frac{K_a^{\ominus}(T_2)}{K_a^{\ominus}(T_1)}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(T)}{R}\times\left\{\frac{1}{T}-\frac{1}{T_2}\right\}\tag{5.9.6}$$

当然，也可从 Kirchholff 公式得到 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$ 与 T 的函数关系，并求得 van't Hoff 方程的精确积分式。一般情况下，式(5.9.6)是常用的积分式。

5.9.2　压力与平衡常数

化学反应的标准平衡常数 $K_a^{\ominus}(T)$ 与压力无关，只是温度的函数，但溶液中的反应及由纯凝聚相参加的反应 $K_a(T,p)$ 则不然，原则上是与压力有关的。由于

$$\Delta_r G_m^*(T,p) = -RT\ln K_a(T,p)$$

在定温下对 p 微商可得

$$\left[\frac{\partial \ln K_a(T,p)}{\partial p}\right]_T = -\frac{\Delta_r V_m^*(T,p)}{RT} \tag{5.9.7}$$

式(5.9.7)称为 Planck－van Laar 方程，由式(5.9.7)不难得到下述规律：

$$\left.\begin{array}{l}\text{升高压力对 } \Delta_r V_m^*(T,p)<0 \text{ 的反应有利}\\ \text{降低压力对 } \Delta_r V_m^*(T,p)>0 \text{ 的反应有利}\\ \text{压力对 } \Delta_r V_m^*(T,p)=0 \text{ 的反应平衡无影响}\end{array}\right\} \tag{5.9.8}$$

Le Chatelier 原理与此结论是一致的，不过式(5.9.7)不仅是定性关系式而且是定量关系式。

现讨论几个具体的反应体系。对于理想气体的反应

$$0 = \sum \nu_B B$$

$$\Delta_r V_m^*(T,p) = \sum_B \nu_B V_B^* = \left(\sum_B \nu_B\right) RT/p$$

代入式(5.9.7)，即得

$$\left[\frac{\partial \ln K_p(T,p)}{\partial p}\right]_T = -\frac{\sum \nu_B}{p} \tag{5.9.9}$$

说明当理想混合气体反应的 $\sum \nu_B = 0$，即反应前后分子数不变时，$K_p(T,p)$ 与 p 无关。

对于溶液相反应，$\Delta_r V_m^*(T,p)$ 变化值极小，压力变化不大时，$K_a(T,p)$ 与 p 无关。

对于纯凝聚相与气体的反应，若 A 代表纯凝聚相的物质，根据式(5.7.21)，

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) + \int_p^{p^{\ominus}} \left(\sum \nu_A V_A^*\right) dp = -RT\ln K_f(T,p)$$

定温下对 p 微商，可得

$$\left[\frac{\partial \ln K_f(T,p)}{\partial p}\right]_T=-\frac{\sum \nu_A V_A^*}{RT}=\frac{-\Delta_r V_m^{*d}(T,p)}{RT} \tag{5.9.10}$$

式中 $\Delta_r V_m^{*d}(T,p)=\sum \nu_A V_A^{*d}$ 是参与反应的纯凝聚相物质的摩尔反应体积。在压力变化不大时，$K_f(T,p)$ 可当成与 p 无关，对这一类反应，如将式(5.9.7)中之 $\Delta_r V_m^*(T,p)$ 改成 $\Delta_r V_m^{*d}(T,p)$，所得结论完全相同。

关于 $K_f(T,p)$ 的问题，在讨论 $Ag_2O(s)$、$CaCO_3(s)$ 分解时，指出反应平衡常数仅与 T 或 p 有关，即自由度为1，但当气体中存在不参与反应但能调节体系压力的惰性气体时，体系的自由度就不是1了，此时化学平衡常数是 T、p 的函数。

5.9.3　物料比对产物平衡浓度的影响

在定温定压下，$K_a(T,p)$ 为一常数，反应物料起始浓度比（简称物料比）不会影响平衡常数，但能影响产物的平衡浓度，以致改变反应物的转化率、产物的平衡产率，为使讨论简化，以理想体系化学反应合成氨为例。

T、p 一定时，原料气体中 $n_{N_2}:n_{H_2}=1:r$，N_2 的平衡转化率为 α，

反应方程式	$\frac{1}{2}N_2(g)$	+ $\frac{3}{2}H_2(g)$	$=$ $NH_3(g)$
起始物质的量	n	rn	0
平衡时物质的量	$n(1-\alpha)$	$n(r-3\alpha)$	$2n\alpha$
平衡时摩尔分数	$\frac{1-\alpha}{1+r-2\alpha}$	$\frac{r-3\alpha}{1+r-2\alpha}$	$\frac{2\alpha}{1+r-2\alpha}$
平衡时分压力	$\frac{1-\alpha}{1+r-2\alpha}p$	$\frac{1-\alpha}{1+r-2\alpha}p$	$\frac{1-\alpha}{1+r-2\alpha}p$

标准平衡常数为

$$K_p^{\ominus}=\frac{2\alpha(1+r-2\alpha)p^{\ominus}}{(1-\alpha)^{1/2}(r-3\alpha)^{3/2}p} \tag{1}$$

令 NH_3 的平衡摩尔分数 $x_3=2\alpha/(1+r-2\alpha)$，并解出 α。

$$\alpha=x_3(1+r)/2(1+x_3) \tag{2}$$

代入(1)式，整理可得

$$\frac{K_p^{\ominus}(T)p}{4p^{\ominus}}=\frac{x_3(1+r)^2}{(2+x_3-x_3r)^{1/2}(2r-3x_3-x_3r)^{3/2}} \tag{3}$$

将(3)式取对数，在 T、p 恒定下对 r 微商，取 $\mathrm{d}x_3/\mathrm{d}r=0$ 的极值条件，可得

$$\frac{2}{1+r}+\frac{x_3}{2(2+x_3-x_3r)}-\frac{3(2-x_3)}{2(2r-3x_3-x_3r)}=0 \tag{4}$$

即

$$(3-r)(1+x_3)^2=0 \tag{5}$$

由于$(1+x_3)^2 \neq 0$,只有使 $3-r=0$,(5)式成立,即得

$$r=n(H_2)/n(N_2)=3$$

可以证明,$d^2x_3/dr^2<0$,即 $r=3$ 时 x_3 为极大值。

由此可得出结论:“理想气体体系的化学反应,在定温定压下反应按计量数配比时,产物的平衡浓度最大。”

但合成氨的实际生产条件是高温、高压,体系偏离理想气体行为,一般 r 值约在 2.8~2.9 范围。当然,这里还有动力学因素,适当提高 N_2 的比例,对提高反应速率亦有利。

5.9.4 惰性气体与化学平衡

在有气体参与的化学反应中,惰性气体是指不参与化学反应的气体,同样,惰性气体的存在不影响理想气体的平衡常数 $K_f^\ominus(T)$、$K_c(T)$、$K_{a,x}(T)$,但对平衡转化率、平衡产率及平衡浓度都有影响。

仍以 5.9.3 中之合成氨反应为例,其中加入的惰性气体的物质的量为 x,按 5.9.3 之方法,可得

$$K_p^\ominus(T)=\frac{2n\alpha\{n(1+r-2\alpha)+x\}p^\ominus}{\{n(1-\alpha)\}^{1/2}\{n(r-3\alpha)\}^{3/2}p} \tag{6}$$

当无惰性气体时($x=0$),参与反应的物质总压力为

$$p'=p-\frac{x}{n(1+r-2\alpha)+x}p=\frac{n(1+r-2\alpha)}{n(1+r-2\alpha)+x}p \tag{7}$$

此时,$N_2(g)$的转化率为 α'(有惰性气体时为 α),则

$$K_p^\ominus(T)=\frac{2\alpha'(1+r-2\alpha')p^\ominus}{(1-\alpha')^{1/2}(r-3\alpha')p'^{3/2}} \tag{8}$$

对照(6)式与(8)式,并将(7)式代入整理而得:

$$\frac{\alpha(1+r-2\alpha)}{(1-\alpha)^{1/2}(r-3\alpha)^{3/2}}=\frac{\alpha'(1+r-2\alpha')}{(1-\alpha')^{1/2}(r-3\alpha')^{3/2}} \tag{9}$$

由(9)式,即得 $\alpha=\alpha'$。

这个结果说明,惰性气体对平衡转化率的影响与无惰性气体时降压的效果相同。

对于任一理想气体反应 $0=\sum\nu_B B$,可以推导得到

$$K_p^{\ominus}=K_x(p/p^{\ominus})_B^{\sum\nu_B}=\prod n_B^{\nu_B}\left[(p/p^{\ominus})\Big/\sum_B n_B\right]_B^{\sum\nu_B} \quad (5.9.11)$$

惰性气体之加入使 $\sum_B n_B$ 增大,在相同 T、p 时,$K_p^{\ominus}$ 不变,必然引起反应组分物质的量的改变,其效果相当于降低反应体系的总压,或者从式(5.9.9) $[\partial\ln K_p(T,p)/\partial p]_T=-\sum\nu_B/p$ 来分析都可得到下述结论:

"理想气体反应,在温度、总压力及物料比一定的条件下,惰性气体对化学平衡的影响与降压至无惰性气体存在时的压力值的效果相同。"

在 T、V、r 固定条件下,加入惰性气体不会影响化学平衡,因为理想气体 $p_B=n_B RT/V$,因此参加反应的每一种气体的分压未因加入的惰性气体而受影响,即相对压力商 $Q_p=\prod_B(p_B/p^{\ominus})^{\nu_B}$未变,根据式(5.8.3),$Q_p$ 与 $K_p^{\ominus}$ 在平衡时保持相等。从微观上看,理想气体分子间不存在作用力,不能分辨是否有惰性气体存在。

5.9.5 外加反应物质对反应平衡的影响

本章所讲的化学平衡原理都是基于 pVT 封闭体系。实际上许多场合需研究敞开体系,对于已达平衡的体系,当再外加反应物质(反应物或产物)又将产生怎样的效果呢?为此,现分析一个具体体系 $N_2+3H_2=2NH_3$,假设为理想气体,已知在某一温度和压力下建立了平衡,设 $K_x=8.33$。现各物质的量 $n(N_2)=3.00\text{ mol}$,$n(H_2)=1.00\text{ mol}$,$n(NH_3)=1.00\text{ mol}$,$Q_x=\prod_B x_B^{\nu_B}=(0.2)^2/[0.6\times(0.2)^3]=8.33$,意即 $Q_x=K_x$,该体系组成是平衡组成,体系处在平衡态。

现向该平衡体系在保持 T、p 恒定条件下加入 0.10 mol $N_2(g)$,此时 $Q_x=8.39>K_x$,根据式(5.8.3)反应就要逆向进行,即向着生成更多 $N_2(g)$方向发生,结果使 $x(N_2)$比加入 0.10 mol $N_2(g)$以前更大了。即在保持 T、p 恒定时,往平衡体系中添加一种反应物种,有可能使体系组成向生成更多该添加物方向变化,为此有人就提出这违反了 Le Chatelier 原理。其实不然,根本原因是上述过程超出了 Le Chatelier 原理适用的范围,即均相 pVT 封闭体系发生单变量变化的条件下的平衡转移。

下面对此类问题作定量的分析。

设有一定温定压时的理想气体反应(理想溶液反应也可,但必须是均相):

$$0=\sum_B\nu_B B$$

令反应的物质的量的商 $Q_n=\prod_B n_B^{\nu_B}=Q'_n n_B^{\nu_B}$，反应的摩尔分数商为 $Q_x=\prod_B x_B^{\nu_B}=\prod_B\left(\frac{n_B}{n_T}\right)^{\nu_B}$，且 $\sum\nu_B=f$，$n_T=n'_T+n_B$。

$$\left(\frac{\partial Q_x}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}}=\left[\frac{\partial}{\partial n_B}(Q_n n_T^{-f})\right]_{T,p,n_{C\neq B}}=Q'_n\left[\frac{\partial}{\partial n_B}(n_B^{\nu_B}n_T^{-f})\right]_{T,p,n_{C\neq B}}$$

$$=Q'_n\left[\frac{\partial}{\partial n_B}\left\{n_B^{\nu_B}(n'_T+n_B)^{-f}\right\}\right]_{T,p,n_{C\neq B}}$$

$$=Q'_n[\nu_B n_B^{\nu_B-1}n_T^{-f}-fn_B^{\nu_B}n_T^{-f-1}]=\frac{Q'_n n_B^{\nu_B}}{n_T^f n_B}\left(\nu_B-f\frac{n_B}{n_T}\right)$$

$$=\frac{Q_n}{n_T^f n_B}(\nu_B-fx_B)=Q_x\left(\frac{\nu_B-fx_B}{n_B}\right)\tag{5.9.12}$$

由式(5.9.13)两边乘以 n_T/Q_x，即得

$$\left(\frac{\partial\ln Q_x}{\partial x_B}\right)_{T,p,x_{C\neq B}}=\frac{1}{1-x_B}\left(\frac{\nu_B}{x_B}-f\right)\tag{5.9.13}$$

式(5.9.13)表示的是化学反应体系在 T、p 恒定条件下，反应的某一个物种的摩尔分数改变引起反应摩尔分数商之变化。从等式右方可看出取决于三个因素：(1) B 物质之 ν_B，如反应物 $\nu_B<0$，产物则 $\nu_B>0$；(2) 化学反应的类型 $f=\sum\nu_B$；(3) B 物种之浓度范围。若 $(\partial\ln Q_x/\partial x_B)_{T,p}<0$ 时，预示物种 B 的引入 $(\partial x_B>0)$ 必导致化学反应正向进行。因为 $\Delta_r G_m=RT\ln(Q_x/K_x)$（见§5.8），可具体分析如下。对于反应　$N_2(g)+3H_2(g)=2NH_3(g)$，应用式(5.9.13)，令 $x_1=x(N_2)$，$x_2=x(H_2)$，$x_3=x(NH_3)$，则

$$\left(\frac{\partial\ln Q_x}{\partial x_1}\right)_{T,p}=\frac{1}{1-x_1}\left(-\frac{1}{x_1}+2\right)\tag{1}$$

当 $0<x_1<1/2$ 时，$(\partial\ln Q_x/\partial x_1)_{T,p}<0$，$dx_1>0$，则 $d\ln Q_x<0$，根据 $d\ln Q_x=dQ_x/Q_x$，$Q_x>0$，故必然是 $dQ_x<0$，Q_x 值减少。因 T、p 一定时 K_x 为定值，Q_x 值减少意味着反应正向进行，以达到 $Q_x=K_x$，回到 T、p 时的平衡态。

当 $\frac{1}{2}<x_1<1$ 时，$(\partial\ln Q_x/\partial x_1)_{T,p}>0$，$dx_1>0$，意味着反应逆向进行以达到平衡态。

同样，可以对 $H_2(g)$ 及 $NH_3(g)$ 按如上的方法进行讨论。

关于多个组分的物质的量的引入对体系反应的方向的影响可进一步参阅所列文献。

总之，应十分明确地指出，这里不存在与 Le Chatelier 原理是否一致的问题，因为属于敞开体系，而不是封闭体系。

§5.10　化学平衡计算方法举例

关于化学平衡的计算大致由以下几个方面：

(1) 计算平衡常数及与此相关的平衡转化率与产率；

(2) 平衡常数与热力学状态函数之互相求算；

(3) 非理想体系平衡常数之求算或由此求算逸度或活度。

当然，计算只是一种方法或手段，重要的是通过计算对所得的结论进行热力学分析，并进而加深对原理的深刻理解及提出新的见解。以下举几个例题以起到举一反三的作用。

例 1　苯乙烯工业化生产是从石油裂解得到的乙烯与苯作用生成乙苯，再由乙苯脱氢作用生成苯乙烯。

(1) 已知 298 K 的热力学数据为

	乙苯(g)	苯乙烯(g)	H_2O(g)
$\Delta_f G_m^\ominus/kJ\cdot mol^{-1}$	130.574	213.802	−228.597

试计算乙苯脱氢和乙烯氧化脱氢反应在 298 K 时的标准平衡常数 $K_p^\ominus$，设气体为理想气体。

(2) 乙苯直接脱氢的工艺条件一般为 700～1000 K，压力为常压，原料为过热水蒸气与乙苯蒸气分子比 9:1 的混合气，已知 700～1000 K 之间反应热效应的平均值为 $\Delta_r H_m^\ominus = 124.4\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_r G_m^\ominus(700\ K) = 33.26\ kJ\cdot mol^{-1}$，计算 1000 K 时乙苯的理论转化率。

如采用沸石银催化剂进行乙苯催化脱氢，由于催化剂在 973 K 以上烧结现象严重，故反应温度一般控制在 923 K，其它条件及数据与(2)中相同，请求理论转化率。

(3) 在乙苯脱氢制苯乙烯的工艺过程中采用高温、常压及充入惰性气体等，请对此做热力学分析。

(4) 乙苯氧化脱氢的工艺比直接脱氢在理论上具有什么优点？

解　(1) 乙苯脱氢反应



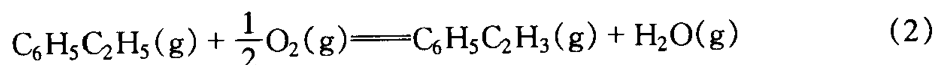
$$C_6H_5C_2H_5(g) = C_6H_5C_2H_3(g) + H_2(g) \qquad (1)$$

$$\Delta_r G_{m,1}^\ominus(298\ K) = \sum \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus(298\ K) = 83.228\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$K_{p,1}^\ominus(298\ K) = \exp(-\Delta_r G_{m,1}^\ominus/RT) = 2.6\times 10^{-15}$$

说明反应达平衡时，苯乙烯的理论产率极低。

乙苯氧化脱氢



$$C_6H_5C_2H_5(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=C_6H_5C_2H_3(g)+H_2O(g) \qquad (2)$$

$$\Delta_r G_{m,2}^{\ominus}(298\ K)=-145.369\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$K_{p,2}^{\ominus}(298\ K)=\exp[-\Delta_r G_{m,2}^{\ominus}/RT]=3.0\times 10^{25}$$

说明在常温常压下达到平衡时，反应几乎可完全转化。

以上一定注意，必须写出具体的反应式，由此进行的计算才有明确的意义，即 $\Delta_r G_m$ 一定与具体的反应式相对应。

(2) 这是由一个温度之 $K_p^{\ominus}(T_1)$ 求另一个温度下 $K_p^{\ominus}(T_2)$ 的问题，可应用 van't Hoff 方程。

$$\ln\frac{K_p^{\ominus}(T_2)}{K_p^{\ominus}(T_1)}=\frac{\Delta_r H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

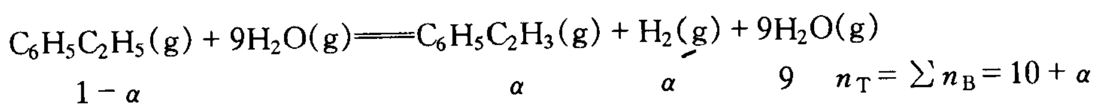
由于 $\Delta_r G_{m,1}^{\ominus}(700\ K)=33.26\ kJ\cdot mol^{-1}$，可得

$$K_{p,1}^{\ominus}(700\ K)=\exp[-\Delta_r G_m^{\ominus}(700\ K)/RT]=3.3\times 10^{-3}$$

$$\ln\frac{K_{p,1}^{\ominus}(1000\ K)}{K_{p,1}^{\ominus}(700\ K)}=\frac{124.4\times 10^3\ J\cdot mol^{-1}}{8.314\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\left(\frac{1}{700\ K}-\frac{1}{1000\ K}\right)$$

解得 $K_{p,1}^{\ominus}(1000\ K)=2.013$，同理可得 $K_{p,1}^{\ominus}(925\ K)=0.578$。

关于理论转化率 α 求算，可用如下的反应方程式：



$$C_6H_5C_2H_5(g)+9H_2O(g)=\!=\!=C_6H_5C_2H_3(g)+H_2(g)+9H_2O(g)$$

$$1-\alpha \qquad\qquad \alpha \qquad \alpha \qquad 9 \qquad n_T=\sum n_B=10+\alpha$$

应用式(5.9.12)，$K_p^{\ominus}=K_n\left(\frac{p/p^{\ominus}}{n_T}\right)^{\sum\nu_B}=\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\left(\frac{1}{10+\alpha}\right)$，计算可得

$$\alpha(1000\ K)=0.958 \qquad\qquad \alpha(923\ K)=0.878$$

(3) $\Delta_r G_m^{\ominus}(298\ K)>0$，表明常温常压下反应(1)正向几乎不能发生，$K_p^{\ominus}(298\ K)=2.6\times 10^{-15}$，$\alpha\approx 0$，但反应(1)是分子数增加的反应，即 $\Delta_r S_m^{\ominus}>0$，故升高温度 $T\Delta_r S_m^{\ominus}$ 增大，以至于 $\Delta_r G_m^{\ominus}(1000\ K)<0$，反应正向自动进行，又由于 $\Delta_r H_m^{\ominus}>0$，吸热反应，升高温度有利吸热方向反应，$K_{p,1}^{\ominus}$ 大幅度提高，有利于苯乙烯生成。

反应(1)$\Delta\nu>0$，低压有利于苯乙烯生成，充入惰性气体，相当于降低反应体系总压，以上一系列措施均可提高苯乙烯产率。

(4) 氧化脱氢反应(2)，根据(1)中之计算 $K_p^{\ominus}(298\ K)=3.0\times 10^{25}$，表明常

温常压下反应正向能进行，且乙苯几乎完全转化，本工艺之优点是反应温度低，转化率高，节约能源。

例 2 求下列非均相反应在 298 K 时的平衡常数：



$$2Ag(s)+Hg_2Cl_2(aq)=\!=\!=2AgCl(aq)+2Hg(l) \qquad (\text{I})$$

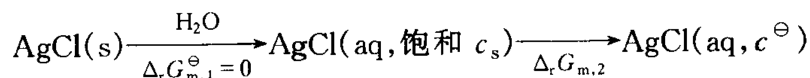
已知 $Hg_2Cl_2(s)$和 $AgCl(s)$在水中的饱和浓度分别为 $6.5\times10^{-7}\ mol\cdot dm^{-3}$ 和 $1.3\times10^{-5}\ mol\cdot dm^{-3}$，其标准摩尔生成 Gibbs 自由能分别为 $-210.66\ kJ\cdot mol^{-1}$和 $-109.72\ kJ\cdot mol^{-1}$。

解 求平衡常数必先求标准摩尔反应 Gibbs 自由能。

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K_a^{\ominus}$$

即求反应 $2Ag(s)+Hg_2Cl_2(c^{\ominus})=\!=\!=2AgCl(c^{\ominus})+2Hg(l)$（Ⅱ）的标准摩尔反应 Gibbs 自由能。实际上，$Hg_2Cl_2(c^{\ominus})$和 $AgCl(c^{\ominus})$是个假想态，因为其饱和浓度极低，根本不可能形成浓度为 $c^{\ominus}=1.00\ mol\cdot dm^{-3}$的标准态溶液。

现以 AgCl 为例看溶解度及标准态溶液之 Gibbs 自由能变。



$$AgCl(s)\xrightarrow[\Delta_r G_{m,1}^{\ominus}=0]{H_2O}AgCl(aq,饱和\ c_s)\xrightarrow[\Delta_r G_{m,2}]{}AgCl(aq,c^{\ominus})$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^{\ominus}(AgCl,aq,c^{\ominus})&=\Delta G_{m,1}^{\ominus}+\Delta G_{m,2}^{\ominus}\\&=\Delta_f G_m^{\ominus}(AgCl,s)+RT\ln(c^{\ominus}/c_s)=-81.846\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

同理，

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^{\ominus}(Hg_2Cl_2,aq,c^{\ominus})&=\Delta_f G_m^{\ominus}(Hg_2Cl_2,s)+RT\ln(c^{\ominus}/c_s)\\&=-175.364\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

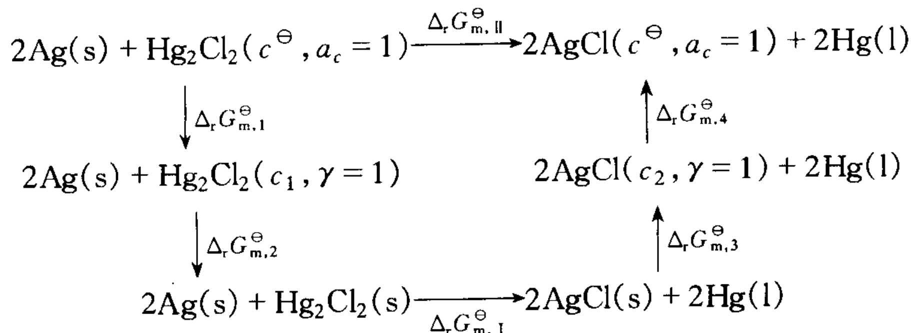
则反应（Ⅱ）之 $\Delta_r G_{m,\text{II}}^{\ominus}$ 为

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{m,\text{II}}^{\ominus}&=2\Delta_r G_m^{\ominus}(AgCl,aq,c^{\ominus})-\Delta_r G_m^{\ominus}(Hg_2Cl_2,aq,c^{\ominus})\\&=11.672\ kJ\cdot mol^{-1}=-RT\ln K_a^{\ominus}\end{aligned}$$

$$\ln K_a^{\ominus}=11.672\times10^3/(8.314\times298)=-4.7086,\ K_a^{\ominus}=9.016\times10^{-3}$$

显然，在这里把难溶盐稀溶液当成理想溶液处理了。

本题还可设计如下过程求 $\Delta_r G_{m,\text{II}}^{\ominus}$：



$$\begin{array}{ccc}2Ag(s)+Hg_2Cl_2(c^{\ominus},a_c=1) & \xrightarrow{\Delta_r G_{m,\text{II}}^{\ominus}} & 2AgCl(c^{\ominus},a_c=1)+2Hg(l)\\ \downarrow \Delta_r G_{m,1}^{\ominus} & & \uparrow \Delta_r G_{m,4}^{\ominus}\\ 2Ag(s)+Hg_2Cl_2(c_1,\gamma=1) & & 2AgCl(c_2,\gamma=1)+2Hg(l)\\ \downarrow \Delta_r G_{m,2}^{\ominus} & & \uparrow \Delta_r G_{m,3}^{\ominus}\\ 2Ag(s)+Hg_2Cl_2(s) & \xrightarrow[\Delta_r G_{m,\text{I}}^{\ominus}]{} & 2AgCl(s)+2Hg(l)\end{array}$$

以上过程中，$\Delta_r G^{\ominus}_{m,2}$、$\Delta_r G^{\ominus}_{m,3}$对应于溶解平衡，均等于零。

此题中利用溶解平衡之数据来求化学反应的平衡常数，可见平衡问题是相通的、密切关联的。

例 3 烧石灰的反应是 $CaCO_3(s) \!=\!=\!= CaO(s) + CO_2(g)$，为典型的凝聚态物质与气相间的反应，请根据下列由手册中查得的数据计算烧石灰所需的最低温度。

物质	$\Delta_f H^{\ominus}_m(298\ K)/kJ\cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G^{\ominus}_m(298\ K)/kJ\cdot mol^{-1}$	$C^{\ominus}_{p,m}/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
$CaCO_3(s)$	1207.2	1128.8	$104.5+21.9\times10^{-3}(T/K)-25.9\times10^5(T/K)^{-2}$
$CaO(s)$	635.5	604.2	$48.83+4.52\times10^{-3}(T/K)-6.52\times10^5(T/K)^{-2}$
$CO_2(g)$	393.5	394.4	$44.14+9.04\times10^{-3}(T/K)-8.54\times10^5(T/K)^{-2}$

解 烧石灰的反应温度（固体分解）一般温度很高，约 10^3 K，因此从 298 K 到 10^3 K 之间，$\Delta_r H^{\ominus}_m$ 就不能当作常数处理，必须根据 $C_{p,m}$数据导出 $\Delta_r H^{\ominus}_m(T)$ 以及 $\Delta_r H^{\ominus}_m(T)$与 T 的函数关系，再根据 $\Delta_r G^{\ominus}_m(T)=0$ 求分解温度。

根据 van't Hoff 公式 $[\partial \ln K_f/\partial T]_p = \Delta_r H^{\ominus}_m(T)/RT^2$

Kirchhoff 公式
$$\Delta_r H^{\ominus}_m(T) = \Delta H_0 + \int \Big(\sum_B \nu_B C^{\ominus}_{p,m,B}\Big) dT \qquad (1)$$

式中 ΔH_0 是应用 Kirchhoff 公式时之积分常数，为什么不能当作 $\Delta_r H^{\ominus}_m(0\ K)$？因为远在 T 接近 0 K 之前，级数型的热容公式即已不能应用，故若引用级数型热容公式，不能将 ΔH_0 理解为 $\Delta_r H^{\ominus}_m(0\ K)$。由(1)式可得

$$\ln K^{\ominus}_f(T) = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \sum \int \frac{dT}{RT^2}\int \nu_B C^{\ominus}_{p,m,B} dT + I/R$$

式中 I 是积分常数，$C^{\ominus}_{p,m,B} = a_B + b_B T - c'_B T^{-2}$，因此

$$\ln K^{\ominus}_f(T) = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R}\sum \nu_B\Big[a_B \ln T + \frac{1}{2}b_B T - \frac{1}{2}c'_B\frac{1}{T^2}\Big] + I/R \qquad (2)$$

$$\Delta_r G^{\ominus}_m(T) = \Delta H_0 - \sum \nu_B\Big[a_B T\ln(T/K) + \frac{1}{2}b_B T^2 - \frac{1}{2}c'_B\frac{1}{T}\Big] - IT \qquad (3)$$

将已知数据代入求积分常数 ΔH_0 及 I，

$\sum \nu_B$: $\sum a_B = -11.53, \sum b_B = -8.37\times10^{-3}, \sum c'_B = 10.9\times10^5$

$\Delta_r H^{\ominus}_m(298\ K) = \sum \nu_B \Delta_f H^{\ominus}_m(298\ K) = 178.2\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G^{\ominus}_m(298\ K) = \sum \nu_B \Delta_f G^{\ominus}_m(298\ K) = 130.2\ kJ\cdot mol^{-1}$

根据(1)式求得 $\Delta_r H_0 = 185.6\ kJ\cdot mol^{-1}$

根据(3)式求得 $IT = 72.76\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，$I = 72.76 \times 10^3 / 298.2\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} = 244.0\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$。

将上述数据再代入(3)式，可得

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T)/\mathrm{J \cdot mol^{-1}} = 185.6 \times 10^3 + 115 T\ln(T/\mathrm{K}) + 4.18 \times 10^{-3}(T/\mathrm{K})^2 - 5.44 \times 10^5 (1/(T/\mathrm{K})) - 244.0(T/\mathrm{K}) \qquad (4)$$

分解温度时，$K_p = (p_{CO_2}/p^{\ominus}) = (p^{\ominus}/p^{\ominus}) = 1$（假设 $CO_2(g)$ 为理想气体）

故

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT\ln K_p = 0$$

(4)式是一个较复杂的方程，没有现成的公式求解，只能采用试解法，求得 $T_{分解} = 1176\ \mathrm{K}$（即 903 ℃）。

关于产生气体的固体分解温度的概念，似乎有些混乱。设温度 T 时固体加热分解之平衡气压为 $p_T < p^{\ominus}$，于是就称 p_T 为该温度时的分解压力，能否称这时的温度就是分解温度呢？不能，否则一个固体在外压一定时就有无数个分解温度，这就毫无意义。因此，这里的分解温度显然是指与外压具有相同蒸气压时的平衡温度。

例 4 由反应各组分之 $\Delta_f G_m^{\ominus}(298\ \mathrm{K})$、$\Delta_f H_m^{\ominus}(298\ \mathrm{K})$、$C_{p,m}$ 数据可得反应



$$C_2H_4(g) + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$$

的 $K_f(T,p)$ 与 T 的关系为

$$\ln K_f = \frac{37\,447}{RT} - \frac{6.018}{R}\ln(T/\mathrm{K}) + \frac{0.0367}{R}T - \frac{52.72 \times 10^{-7}}{R}T^2 + 3.09$$

求在下列条件下乙烯的平衡转化率。温度为 523 K，$p = 3.4 \times 10^6\ \mathrm{Pa}$，$n(H_2O) : n(C_2H_4) = 5:1$。

解 这不是理想气体，应求逸度系数，先求 K_f，再据 $K_f = K_r K_p$ 求 K_p 及最高产率（即平衡产率）。

将 $T = 523$ K 代入 $\ln K_f$ 公式，则

根据 Newton 图求得下列数据（$p^{\circ} = 101.325$ kPa）

组分	C_2H_4	H_2O	C_2H_5OH
T_c/K	283.1	647	516.3
p_c/p°	50.5	218.3	63.0
T_r	1.85	0.808	1.01
p_r	0.673	0.156	0.54
γ	0.98	0.86	0.80

$$\ln K_f = -5.12,\qquad K_f = 6.0\times 10^{-3}$$

$$K_\gamma = \gamma(C_2H_5OH)/\gamma(H_2O)\gamma(C_2H_4) = 0.95$$

$$K_p = K_f/K_\gamma = 6.32\times 10^{-3}$$



$$C_2H_4(g) + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$$

平衡时　　$1-\alpha$　　$5-\alpha$　　α　　$\sum n_B = n_T = 6-\alpha$

$$K_p = \frac{\alpha}{(1-\alpha)(5-\alpha)}\left(\frac{p/p^\ominus}{6-\alpha}\right)^{-1}$$

$$\frac{\alpha(6-\alpha)}{(1-\alpha)(5-\alpha)} = K_p\times(p/p^\ominus) = 0.215$$

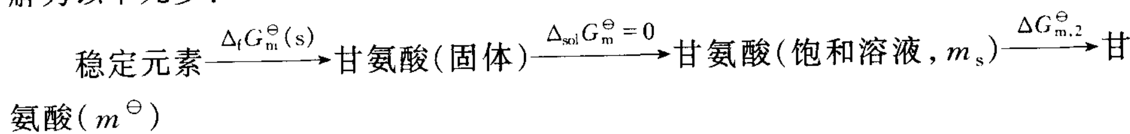
$$1.215\alpha^2 - 7.290\alpha + 1.075 = 0$$

$$\alpha = 0.151$$

乙烯的平衡转化率为0.151(15.1%)。

例5　已知298 K时，$\Delta_f G_m^\ominus$(甘氨酸，固体) = $-370.7\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，在水中的饱和浓度为 $m_s = 3.33\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$，且 $\Delta_f G_m^\ominus$(aq，甘氨酸，$m^\ominus$) = $-372.9\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，求甘氨酸在饱和溶液中的活度和活度系数。

解　应用平衡数据求活度和活度系数是十分有用的方法，可将溶解过程分解为以下几步：



稳定元素 $\xrightarrow{\Delta_f G_m^\ominus(s)}$ 甘氨酸(固体) $\xrightarrow{\Delta_{sol} G_m^\ominus = 0}$ 甘氨酸(饱和溶液，m_s) $\xrightarrow{\Delta G_{m,2}^\ominus}$ 甘氨酸($m^\ominus$)

$$\Delta_f G_m^\ominus(aq) = \Delta_f G_m^\ominus(s) + \Delta_{sol} G_m^\ominus + \Delta G_{m,2}^\ominus$$

$$= \Delta_f G_m^\ominus(s) + RT\ln\left[\left(\frac{a_m^\ominus}{m^\ominus}\right)\Big/\left(\frac{a_{m,s}}{m^\ominus}\right)\right]$$

$$= \Delta_f G_m^\ominus(s) + RT\ln(m^\ominus/a_{m,s})$$

$$-372.9\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = -370.7\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} + 8.314\times 10^{-3}\times(298\ \mathrm{K})\ln(m^\ominus/a_{m,s})\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$a_s = 2.43\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

$$\gamma_s = a_{m,s}/m_s = 0.730$$

从平衡性质求逸度、活度，在于一切体系的平衡关系式中总是用活度和逸度来表征，本题即是从溶解平衡来求活度的典型。

§5.11　化学平衡的热力学总结，兼谈平衡法

如果把相平衡当作化学平衡的特例，那么本章所述的化学平衡的概念、原理

和方法就可当作普遍的、统一的热力学格式处理，而解决此类问题的程序按序列入表 5.11.1。如果是理想体系，只要将表中公式的活度及逸度用浓度及压力代入，表中列出化学平衡与相平衡两类平衡，由于活度有多种定义，为使表格简化，只用一种定义，其它定义可参考写出。

表 5.11.1 实际上提出了一个基本方法，称之为平衡法，写出物质平衡方程，应用平衡条件，写出化学势等温式及热力学基本方程。用平衡常数对 T 或 p 进行微商，就得到具体的平衡方程，平衡法与下一章将介绍的微元法有异曲同工之美，甚至比微元法更简捷。

表 5.11.1　物质平衡规律的热力学总结(平衡法)

通式	物质变化方程式 $0=\sum_B \nu_B B$ $B(\alpha)=B(\beta)$	平衡条件 $\mathscr{A}=-\sum_B \nu_B\mu_B=0$ $\mu_B^\alpha=\mu_B^\beta$	物质 B 的化学势等温式 $\mu_B(T,p_B)=\mu_B^\ominus(T)RT\ln\frac{f_B}{p^\ominus}$ $\mu_B(T,p,x_B)$ $=\mu_B^*(T,p)+RT\ln a_{x,B}$	平衡等温式 $\Delta_r G_m^\ominus(T)=$ $-RT\ln K_f^\ominus(T)$ $\Delta_r G_m^\ominus(T,p)=$ $-RT\ln K_{a,x}(T,p)$
说明	在一定条件下，物质变化并能达到平衡，表明了这些物质之间的可通性。故可用计量方程式表示。最简单的物质变化是一种物质的相态改变，它可以看作是化学反应的特例。	依据平衡态的稳定性判据而得。它是稳定平衡态的必要条件。它们是相对立的强度量之间的暂时均衡。平衡条件可称为化学势作用定律。	物质 B 的化学势表示成标准状态的化学势与对数项的加和，这种形式在非理想体系中仍将保持。由理想纯物质气体到理想混合气体再到理想溶液，推广到非理想体系。理想纯物质气体的化学势等温式是依据 $\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T=V_m$ 和 $pV_m=RT$ 得出的。	平衡条件与化学势等温式相结合的产物。此公式的意义是将平衡常数与标准摩尔反应 Gibbs 自由能联系起来。从而可由标准摩尔反应 Gibbs 自由能的规律得出平衡常数的规律。

通式	平衡常数 $K_f^\ominus(T)=\prod_B\left(\frac{f_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}$ $K_x(T,p)=\prod_B a_{x,B}^{\nu_B}$	平衡常数与温度的关系 $\frac{d\ln K_f^\ominus(T)}{dT}=\frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT^2}$ $\left\{\frac{\partial\ln K_{a,x}(T,p)}{\partial T}\right\}_p=$ $\frac{\Delta_r H_m(T,p)}{RT^2}$	平衡常数与压力的关系 $\left(\frac{\partial\ln K_f^\ominus(T)}{\partial p}\right)_T=0$ $\left(\frac{\partial\ln K_{a,x}(T,p)}{\partial p}\right)_T=$ $\frac{-\Delta_r V_m(T,p)}{RT}$
说明	它是一定约束条件下的平衡标志。在定温或定温定压下，平衡常数是定值，这称为质量作用定律。由平衡常数可求算平衡转化率、产率以及平衡浓度等。由 Q_p 与 $K_m^\ominus$ 或 Q_x 与 $K_x(T,p)$ 对比可判断物质变化的方向性。	van't Hoff 方程。它是 Gibbs - Helmholtz 方程与平衡等温式相结合的产物。而 Gibbs - Helmholtz 方程又是 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=-S$ 与 $G=H-TS$ 的结合。Le Chatelier 原理的特例。	Planck - van Laar 方程。它是 $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T=V$ 与平衡等温式相结合的产物。Le Chatelier 原理的特例。

参考资料及课外阅读资料

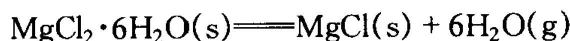
1. McGlashan M L 著. 化学热力学. 刘天和, 刘芸译. 胡日恒校. 北京: 中国计量出版社, 1989
2. Wagman Donald D 等编著. NBS 化学热力学性质表 SI 单位表示的无机物质和 C_1 与 C_2 有机物质选择值。刘天和, 赵梦月译. 北京: 中国标准出版社, 1998
3. 王军民, 刘芸. 在热化学教学中引入反应进度的概念. 大学化学, 1988, 3(5): 16
4. Freemen R D. 热力学数据中新的标准压力. 方锡义译. 大学化学, 1986, 1(2): 31
5. 傅鹰编著. 化学热力学导论(第十章). 北京: 科学出版社, 1963
   吕瑞东等编. 化学热力学题解. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1985
6. Levine IRA N 著. 物理化学(上)(第六章、第十一章). 褚德萤, 李芝芬, 张玉芬译. 韩德刚校. 北京: 北京大学出版社, 1987
7. 高执棣. 关于 ΔH^0 与 ΔG^0 的一些问题. 大学化学, 1987, 2(2): 48
8. 杨永华. 关于本刊"ΔG 与 ΔG^0 的差别及相互关系是什么"一文的意见. 王智民, 韩基新. 也谈 ΔG 与 ΔG^0 的差别及相互关系. 化学通报, 1984, 3: 59
9. Xijun H, Xinping Y. Influences of temperature and pressure on Chemical equilibrium in nonideal systems, J Chem Educ, 1991, 68: 295
10. Dumon A, Lichanot A, Poquet E. Describing Chemical transformation from the extent of reaction ξ to the reaction advancement ratio χ, J Chem Educ, 1993, 70: 29
11. Treptow R S. Free energy versus extent of reaction, understanding the difference brtween Δ G and $\partial G/\partial \xi$. J Chem Educ, 1996, 73: 51
12. Anderson K. Practical calculation of the equilibrium constant and the enthalpy of reaction at different temparature. J Chem Educ, 1994, 71: 474
13. Wai C M, Hutchinson S G. Free energy minimization calculation of complex chemical equllibria Reduction of Silicon Dioxide with carbon at high temperature. J Chem Educ, 1988, 66: 546
14. 张索林, 魏雨, 童汝亭. 物质数量(或浓度)对化学平衡影响的新描述. 大学化学, 1986, 1(3): 25
15. 张索林, 张光宇, 刘晓地. 对《浓度影响化学平衡描述》的几点补充. 大学化学, 1994, 9(3): 37
16. Gold J, Gold V. Le Chatelier's principle and the laws. Educ in Chem, 1985,

22:82

17. Allsop R T, George N H. Le Chatelier – a redundant principle? Educ in Chem, 1984,21:54

习　题

1. 291 K、101.325 kPa 下，1 mol 的 $MgCl_2(s)$ 及 $MgCl_2\cdot 6H_2O(s)$ 各自溶于大量水中分别放热 150.21 kJ 和 123.43 kJ，水的 $\Delta_l^g H_m^\ominus(291\ K) = 44.28\ kJ\cdot mol^{-1}$，请求下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(291\ K)$。[292.46 $kJ\cdot mol^{-1}$]



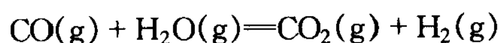
$$MgCl_2\cdot 6H_2O(s) \xlongequal{} MgCl(s) + 6H_2O(g)$$

2. 298 K 下，丙烯腈($CH_2{=}CH{-}CN$)、石墨和氢气的标准摩尔燃烧焓依次为 $-1760.71\ kJ\cdot mol^{-1}$、$-393.51\ kJ\cdot mol^{-1}$、$-285.84\ kJ\cdot mol^{-1}$，HCN(g)和 $C_2H_2(g)$ 的标准摩尔生成焓为 $129.70\ kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $226.73\ kJ\cdot mol^{-1}$。在标准压力 $p^\ominus$ 下，丙烯腈的熔点为 191.2 K，沸点为 351.7 K，$\Delta_l^g H_m(298\ K) = 32.84\ kJ\cdot mol^{-1}$，请求下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)$。[$-172.17\ kJ\cdot mol^{-1}$]



$$C_2H_2(g) + HCN(g) \xlongequal{} CH_2{=}CH{-}CN(g)$$

3. 298 K 时，下列化学反应



$$CO(g) + H_2O(g) \xlongequal{} CO_2(g) + H_2(g)$$

的 $\Delta H_m^\ominus(298\ K) = -41.162\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta G_m^\ominus(298\ K) = -28.522\ kJ\cdot mol^{-1}$，各气体物质的 $C_{p,m}^\ominus(T)$ 如下：

$$C_{p,m}^\ominus(CO_2) = \left\{26.648 + 42.26\times10^{-3}\left(\frac{T}{K}\right) - 14.247\times10^{-6}\left(\frac{T}{K}\right)^2\right\} J.K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$C_{p,m}^\ominus(H_2) = \left\{29.08 - 0.84\times10^{-3}\left(\frac{T}{K}\right) + 2.013\times10^{-6}\left(\frac{T}{K}\right)^2\right\} J.K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$C_{p,m}^\ominus(CO) = \left\{27.61 + 5.02\times10^{-3}\left(\frac{T}{K}\right)\right\} J.K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$C_{p,m}^\ominus(H_2O) = \left\{30.13 + 11.30\times10^{-3}\left(\frac{T}{K}\right)\right\} J.K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

请得出上述反应的 $\Delta H_m^\ominus$、$\Delta G_m^\ominus$ 与温度 T 的关系式，并求出 $\Delta H_m^\ominus(1273\ K)$ 与 $\Delta G_m^\ominus(1273\ K)$。问升高温度对正向反应是否有利？

[$\Delta_r H_m^\ominus(T)/J\cdot mol^{-1} = -41567 - 2.012(T/K) + 12.55\times10^{-3}(T/K)^2 - 4.078\times10^{-6}(T/K)^3$

$\Delta_r G_m^\ominus(T,p)/J\cdot mol^{-1} = -41567 + 35.64\,T/K + 2.012(T/K)\ln(T/K) - 12.55\times10^{-3}(T/K)^2 + 2.039\times10^{-6}(T/K)^3$

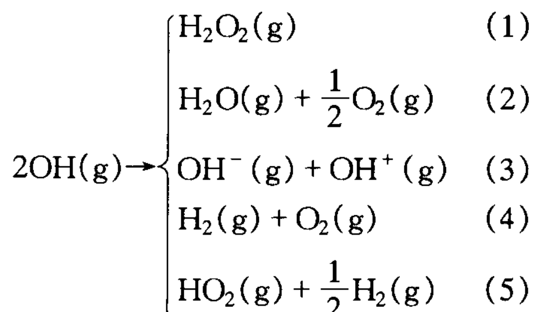
$\Delta_r H_m^\ominus(1273\ K) = -32.203\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_r G_m^\ominus(1273\ K) = 5.982\ kJ\cdot mol^{-1}$，升温

对正向反应不利。]

4. 已知下列各物种的 $\Delta_f G_m^\ominus(298\ \mathrm{K})$：

物种	$OH(g)$	$OH^-(g)$	$OH^+(g)$	$HO_2(g)$	$H_2O(g)$	$H_2O_2(g)$
$\Delta_f G_m^\ominus/\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$	34.23	−138.698	1306.437	22.6	−228.572	−105.57

从热力学考虑，下述反应何种产物生成最有利？



$$2OH(g)\rightarrow\begin{cases}H_2O_2(g) & (1)\\ H_2O(g)+\frac{1}{2}O_2(g) & (2)\\ OH^-(g)+OH^+(g) & (3)\\ H_2(g)+O_2(g) & (4)\\ HO_2(g)+\frac{1}{2}H_2(g) & (5)\end{cases}$$

[$\Delta_r G_m^\ominus(2)$最小，生成 $H_2O(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$最有利]

5. 求反应 $O_3(g)+OH(g)\rightarrow H(g)+2O_2(g)$之 $\Delta_r G_m^\ominus(373\ \mathrm{K})$。已知：

物　种	$O_3(g)$	$O_2(g)$	$H(g)$	$OH(g)$
$C_{p,m}/\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$	39.29	29.355	20.784	29.88
$S_m^\ominus/\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$	238.93	205.138	114.713	183.745

$\Delta_r G_m^\ominus$ 由 298 K 时的正值到 373 K 时小于零(负值)，请求上述反应在什么温度反应开始变得自发。

[$\Delta_r G_m^\ominus(373\ \mathrm{K})=-2.0\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，$T=354\ \mathrm{K}$]

6. 已知

$$\Delta_f H_m^\ominus(Fe_2O_3,s,298\ \mathrm{K})=-822.2\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$C_{p,m}^\ominus(Fe_2O_3,s,T)=\left\{977.4+72.13\times10^{-3}\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right)-12.89\times10^5\left(\frac{\mathrm{K}}{T}\right)^2\right\}\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$C_{p,m}^\ominus(Fe,s,T)=\left\{14.10+29.71\times10^{-3}\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right)-1.80\times10^5\left(\frac{\mathrm{K}}{T}\right)^2\right\}\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$C_{p,m}^\ominus(O_2,g,T)=\left\{36.162+0.845\times10^{-3}\left(\frac{\mathrm{K}}{T}\right)-4.310\times10^5\left(\frac{\mathrm{K}}{T}\right)^2\right\}\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

请求 $\Delta_f H_m^\ominus(Fe_2O_3,s,1200\ \mathrm{K})$。　　[$-7.93\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$]

7. 反应 $CH_4(g)+2O_2(g)=CO_2(g)+2H_2O(g)$，$\Delta_r H_m^\ominus=-802.34\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}(298\ \mathrm{K})$。已知

$C_{p,m}^\ominus(CO_2)/\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}=25.460+43.497\times10^{-3}(T/\mathrm{K})-148.32\times10^{-7}(T/\mathrm{K})^2$

$C_{p,m}^{\ominus}(H_2O,g)/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=30.605+9.615\times10^{-3}(T/K)+11.8\times10^{-7}(T/K)^2$

设绝热等压过程，反应热全部用于加热产物气体，请求火焰温度，并分析有哪些原因影响了不能达到最高火焰温度？[3423 K]

8．反应 $Br_2(g)+Cl_2(g)=2BrCl$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(500\ K)=-7.388\ kJ\cdot mol^{-1}$，若反应开始时 $n(Br_2):n(Cl_2)=1:1$，作 $\Delta_r G_m^{\ominus}(500\ K)-\xi$ 图并求 $\xi=0.50$ mol 时之 $\Delta_r G^{\ominus}(500\ K)$，平衡时反应进度 ξ 为多大。[$\xi_e=0.55$ mol]

9．反应 $CO(g)+H_2O(g)=CO_2(g)+H_2(g)$ 的 $K_p^{\ominus}(973\ K)=0.71$，试问：

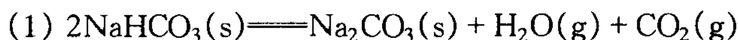
(1) 在 973 K 时，各物质的分压皆为 $1.5p^{\ominus}$，此反应在等温等压下向哪个方向进行？

(2) 若 $p_{CO}=10p^{\ominus}$，$p_{H_2O}=5p^{\ominus}$，$p_{CO_2}=p_{H_2}=1.5p^{\ominus}$，在等温等压下反应又向哪个方向进行？

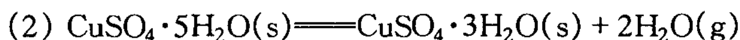
[(1) 逆向，(2) 正向]

10．化学反应 $2SO_2(g)+O_2(g)=2SO_3(g)$ 的 $K_p^{\ominus}(903\ K)=29.5$。设反应起始时，$SO_2$ 与 O_2 量之比为 1∶2，请求 903 K、101.325 kPa 下 SO_2 及 O_2 的平衡转化率。[$\alpha(SO_2)=0.81$，$\alpha(O_2)=0.20$]

11．两个反应



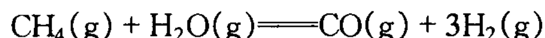
(1) $2NaHCO_3(s)=\!=\!=Na_2CO_3(s)+H_2O(g)+CO_2(g)$



(2) $CuSO_4\cdot5H_2O(s)=\!=\!=CuSO_4\cdot3H_2O(s)+2H_2O(g)$

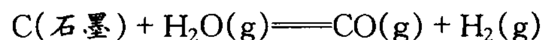
在 50℃ 时的分解压力分别为 $p_1=4.00$ kPa，$p_2=6.05$ kPa，若在同一容器内发生上述两个反应，求 50℃ 时体系的平衡压力。[6.71 kPa]

12．在 $T=500$ K 时，CO(g) 与 H_2 可合成甲醇，反应式为 $CO(g)+2H_2(g)=CH_3OH(g)$，$\Delta_r G_m^{\ominus}(500\ K)=22.16\ kJ\cdot mol^{-1}$。据了解，合成 CH_3OH 的 CO 混合物主要来源为甲烷。



$$CH_4(g)+H_2O(g)=\!=\!=CO(g)+3H_2(g)$$

当碳被用来作来源时，此合成气有不同的组合：



$$C(石墨)+H_2O(g)=\!=\!=CO(g)+H_2(g)$$

假设有一催化剂只能催化 CH_3OH 的形成：

(1) 若“合成气体”从 CH_4 得来；

(2) 若“合成气体”从碳得来。

导出总压与反应进度 ξ 的关系式，求在 500 K 时将 25% 的 CO 转化为 CH_3OH 所需要的压力。

[(1) 11.6×10^5 Pa，(2) 24.9×10^5 Pa]

13．反应 $2NaHCO_3(s)=\!=\!=Na_2CO_3(s)+CO_2(g)+H_2O(g)$ 的 $K_p^{\ominus}(373\ K)=$

0.22，为了去掉 $NaHCO_3$ 中所含的水分，在 101.325 kPa 下将含有 H_2O 气的 CO_2 气通过固体 $NaHCO_3$，问该气流中水的摩尔分数是多少时才能防止 $NaHCO_3$ 分解？[$0.67>x>0.33$]

14．一种制备甲醛的工业方法是使 CH_3OH 与空气的混合气自银催化剂上通过。此时银渐渐失其光泽，并有一部分成粉状。有人提出一种造成上述变化的分析，认为生成了 Ag_2O，你认为合理吗？如果生成 Ag_2O，氧气压力应为多大？已知：$\Delta_f H_m^{\ominus}(Ag_2O, s, 298\ K) = -30.59\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_f G_m^{\ominus}(Ag_2O, s, 298\ K) = -10.84\ kJ \cdot mol^{-1}$，$C_{p,m}^{\ominus}(Ag) = 26.78\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，$C_{p,m}^{\ominus}(Ag_2O) = 65.69\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，$C_{p,m}^{\ominus}(O_2, g) = 31.38\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，$T = 500\ K$。

[不能生成，8.21×10^7 Pa]

15．已知反应



(1) $2NaHCO_3(s) = Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(s)$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(1) = (129\ 076 - 334.2(T/K))\ J \cdot mol^{-1}$$



(2) $NH_4HCO_3(s) = NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(s)$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(2) = (171\ 502 - 476.4(T/K))\ J \cdot mol^{-1}$$

请解答：

(1) 计算 298 K 时，当 $NaHCO_3(s)$、$Na_2CO_3(s)$、$NH_4HCO_3(s)$ 平衡共存时氨的分压 $p(NH_3)$；

(2) 求指定分压 $p(NH_3) = 50\ 662.6$ Pa 时，使 NH_4HCO_3、Na_2CO_3、$NaHCO_3$ 平衡共存的温度，若超过此温度，物相将发生何种变化？

(3) 曾有人设想在 298 K 时利用 $NaHCO_3$、$NaCO_3$ 与 NH_4HCO_3 共同放在一个密闭容器中，以保存 NH_4HCO_3 免受更大的分解，这种设想能否成立？请以热力学原理讨论。

[(1) 98.0 kPa，(2) 286.2 K，(3) 不成立]

16．工业上曾用 $Cl_2(g)$ 在 H_2 中“燃烧”制 HCl，$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = HCl$（气相反应），其火焰温度为 1600 K，以 $n(H_2)/n(Cl_2) = 1$ 投料。

(1) 求 HCl 的最大产率；

(2) 通过 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298\ K)$ 与 $\Delta_r G_m^{\ominus}(1600\ K)$ 的比较，得知 $K_p^{\ominus}(298\ K)$ 与 $K_p^{\ominus}(1600\ K)$ 相差很大，能否据此得出两种情况下产物的最大产率也相差很大的结论，为什么？

已知　$\Delta_r G_m^{\ominus}(298\ K) = -95\ 265\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\ K) = -92\ 311\ J \cdot mol^{-1}$。

	HCl	H_2
$C_{p,m}^{\ominus}/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	$28.03+3.51\times10^{-3}(T/K)$	$27.69+3.39\times10^{-3}(T/K)$
	Cl_2	
	$34.64+2.34\times10^{-3}(T/K)$	

[(1) 99.5%,(2) $K_p^{\ominus}(298\ K)\gg K_p^{\ominus}(1600\ K)$,产率 $y(1600\ K)\approx y(298\ K)$]

17. 298 K 时,正辛烷(C_8H_{18},g)的标准摩尔燃烧焓为 $-5507.2\ kJ\cdot mol^{-1}$,$\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2,g)=-393.1\ kJ\cdot mol^{-1}$,$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l)=-285.6\ kJ\cdot mol^{-1}$,正辛烷、氢和石墨标准摩尔熵分别为 $463.3\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$、$130.5\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$和 $5.684\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$,设为理想气体。

(1) 求 298 K 时,正辛烷生成反应的 $K_p^{\ominus}$ 和 K_c;

(2) 增加压力对提高正辛烷产率有无影响;

(3) 升高温度对提高正辛烷产率有无影响;

(4) 若在 298 K、p°下进行上述反应,平衡混合物中正辛烷的摩尔分数能否达到 0.1? 若希望达到 0.5,则 298 K 时需要多大压力才能实现?

[(1) 3.53×10^{-4},$4.5\times10^{-17}\ mol^{-8}\cdot dm^{24}$,(2) 有利,(3) 不利,(4) 486.3 kPa]

18. 水解离反应　$H_2O(l)\rightarrow H^+(aq)+OH^-(aq)$,测定了不同温度时的平衡常数。试求该反应在 298 K 时之 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 及 $\Delta_r S_m^{\ominus}$。

T/K	273.2	298.2	313.2	333.2
K_w	1.15×10^{-15}	1.00×10^{-14}	2.95×10^{-14}	9.55×10^{-14}

[提示:作 $\ln K_w-1/T$ 图,$55.9\ kJ\cdot mol^{-1}$,$-80.8\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$]

19. 今研究反应　$O_3(g)+OH(g)=H(g)+2O_2(g)$,

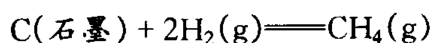
(1) 已知 $\Delta_r H_m^{\ominus}(298\ K)=36.3\ kJ\cdot mol^{-1}$,已知 $C_{p,m}^{\ominus}/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$:$O_3(g)$为 39.29,$O_2(g)$为 29.355,H(g)为 20.784,OH(g)为 29.886,计算反应 $\Delta_r H_m^{\ominus}$(373 K);

(2) 已知　$S_m^{\ominus}(289\ K)/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$:$O_3(g)$为 238.93,OH(g)为 183.745,H(g)为 114.713,$O_2(g)$为 205.138,求 $\Delta_r S_m^{\ominus}(373\ K)$?

(3) 根据以上计算结果 $\Delta_r G_m^{\ominus}(373\ K)$及 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298\ K)$,分析上述化学反应在二个温度的方向,如若相反,则计算转向温度?

[(1) $37.1\ kJ\cdot mol^{-1}$,(2) $104.65\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$,(3) $-1.93\ kJ\cdot mol^{-1}$,$6.11\ kJ\cdot mol^{-1}$,354 K]

20. 已知反应:



$$C(石墨)+2H_2(g)=\!=\!=CH_4(g)$$

$\Delta_r G_m^{\ominus} = (-90\ 374 + 109.6(T/K))\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$



$$CO_2 + C(石墨) = 2CO$$

$\Delta_r G_m^{\ominus} = (170\ 707 - 174.5(T/K))\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

(1) 将 $CH_4(g)$与 $H_2(g)$混合气在 101.3 kPa 下于 1198 K 通过含碳 0.6%(质量分数)的钢屑，平衡混合物中 CH_4 及 H_2 分别为 0.64%(体积分数)和 99.36%(体积分数)，试求该钢屑中碳的活度。解题时可作合理的假设，但应作出说明。

(2) 若在同温同压下使 $CO_2(g)$通过该钢屑，则最终平衡混合气体中含几种气体，体积百分率各为多少？[(1) $a_c = 0.395$；(2) CO　95%，CO_2　5.0%]

21. 在 101.3 kPa 下，δ 铁熔点是 1808 K，熔化热是 15 355 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，液态和固态铁的热容差为 1.255 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

(1) 导出常压下液体和固体铁的自由能之差 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 与温度 T 的函数关系；

(2) 在 1673 K 时，铁和硫化铁的液体熔液(含铁的摩尔分数为 0.87)与近乎纯固体的 δ 铁相平衡，以纯液体铁为标准态，计算此熔融体中铁的活度系数。

[(1) $\Delta_r G_m^{\ominus} = -1.255\ T\ \ln(T/K) + 2.175\ T + 13\ 086\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，(2) $\gamma = 1.059$]

22. (1) 设气体服从 Berthelot 方程 $pV_m = RT\{1 + (9pT_c/128p_cT)[1 - 6(T_c/T)^2]\}$，其中 T_c、p_c 为临界温度和临界压力，请证该气体物质在 T、p 状态下的逸度系数 γ 服从下列公式：

$$\ln\gamma = (9\ p_r/128\ T_r)(1 - 6/T_r^2)$$

式中 p_r、T_r 为气体的对比温度和对比压力。

(2) 现将有关物质的热力学性质列入下表：

	$C_2H_4(g)$	$H_2O(g)$	$C_2H_5OH(g)$
$\Delta_f H_m^{\ominus}(600\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	44.35	−244.76	−247.32
$S_m^{\ominus}(600\text{ K})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	259.12	212.97	342.17
T_c/K	283.06	647.40	516.10
p_c/p°　$p^{\circ} = 101.3$ kPa	50.00	218.30	63.10

① 求下列反应在 600 K 的 $K_f^{\ominus}$：$C_2H_4(g) + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$；

② 设各纯气体服从 Berthelot 方程，并应用 Lewis－Randall 规则，请求上述反应在 $T = 600$ K、$p = 150p^{\circ}$ 的 K_γ 及 $K_p^{\ominus}$；

③ 若起始时 C_2H_4 与 H_2O 按计量数配比，请求算 600 K、$150p^{\circ}$ 时，C_2H_5OH 的平衡摩尔分数。

[(2):① 1.984×10^{-3};② 0.862,2.31×10^{-3};③ 0.0741]

23. (1) 炼锌的第一步是将锌矿(ZnS)在干空气流中焙烧。利用下列数据判断在 1700 K 所得固体是 ZnO 还是 $ZnSO_4$。

	ZnO(s)	$ZnSO_4$(s)	SO_2(g)	SO_3(g)
$\Delta_f G_m^{\ominus}$(1700 K)/kJ·mol^{-1}	−181.2	−394.6	−291.6	−233.9

(2) 若炉中放出的气体中有 7%(体积分数)的 SO_2,且与 SO_3 成平衡,求 SO_3 的浓度,倘若 SO_3 浓度超过计算的平衡值,从反应机制的观点看是什么原因?

[(1) ZnO;(2) 0.04,取样时之温度低于平衡温度,由于放热反应,使 $SO_2\rightarrow SO_3$ 导致 SO_3 含量高于平衡值]

6 相平衡热力学

在人类的生产实践活动中提出了大量的问题，诸如冶金过程中合金成分的控制与温度、添加物的关系，化工生产中的各种分离提纯操作（精馏、萃取、蒸发、结晶、……），催化剂制备的成分和性能的调控等，这些问题其中有的虽有化学反应问题，但更多的是涉及相平衡问题：即温度、压力、浓度等与相态和相组成的关系。相平衡热力学就是在探索和解决这一系列实践问题逐步上升为系统的理论，并在实践和科研的基础上得以深化和完善。

相平衡热力学常用的有两个基本方法：解析方法和几何方法，前者是根据热力学的基本原理用热力学方程的形式来描述相平衡的规律性，如 Clepyron 方程、Planck 方程。后者是用几何图形（相图）来表示平衡体系的状态及演变的规律性，其基本理论仍是热力学基本方程、Gibbs－Duhum 方程、Gibbs 相律等，解析方法有简明及定量化的优点，而相图具有直观和整体性的特点，能明确地指示出可存在的相态及可实现的相变。这两种方法在研究相平衡时具有异曲同工之美。

相平衡理论最早是在 19 世纪 70 年代由 Gibbs 首先提出物相、组分和自由度等概念，至今已 100 多年，因此相平衡理论是一个古老的理论。现今，相平衡的研究已突破了原来铁－碳等合金体系、建筑材料的硅酸盐体系、与开发盐湖有关的水盐体系及石油工业的有机物体系等。20 世纪 80 年代以来，随着对材料的特殊要求，相平衡和相图逐渐对下列崭新的领域产生了浓厚的兴趣，它们是适应半导体材料的广泛应用而研究Ⅲ—Ⅴ族、Ⅱ—Ⅵ族元素构成的体系，为开发稀土资源的需要开展了对稀土的熔盐、合金、水盐体系的研究，高温超导材料的发现激起了对有关氧化物体系的兴趣，特别是对耐高温、高强度的新结构材料及各种

功能材料的需要，如新型陶瓷材料（碳化物、硅化物、氮化物等）、贮氢材料、光敏材料、压电材料、固体电解质等都成为相平衡的重要的研究对象。有人形象地比喻，相图是材料研究的拐棍，是具有丰富内容的信息库。相平衡这个古老的学科又唤发了青春，其重要性决不在化学平衡热力学之下。

本章主要围绕单组分体系及二组分体系的气液平衡、液液平衡、液固平衡等从热力学方程及相图二个方面介绍各种规律及应用。

§6.1 单组分体系相平衡热力学方程

当相与相间为没有任何限制的 pVT 平衡体系（忽略界面相、重力场等），Gibbs 相律的形式为

$$f = K - \Phi + 2$$

单组分体系即 $K=1$，均相体系 $\Phi=1$，$f=2$，即 T、p 在有限的范围内同时改变而不产生新相及消失原有的相，这就是双变量均相体系。当 $\Phi=2$，即有两个能任意相互作用的体相，则 $f=1$，即 T、p 中只有一个能独立改变，p 与 T 互为函数关系，这是我们在本节中重点研究的热力学方程。当 $\Phi=3$，则 $f=0$，三相平衡共存，T、p 为定值，即三相点。

6.1.1 Clapeyron 方程

Clapeyron 方程是 pVT 体系纯物质两个体相 α 和 β 平衡时 T 与 p 之热力学关系，今从相平衡条件出发，采用微元法（沿平衡态微变，根据热力学基本方程或化学势等温式，以寻找热力学关系的方法）推导 Clapeyron 方程。相平衡时：

$$\mu^{\alpha}(T,p) = \mu^{\beta}(T,p) \tag{1}$$

沿平衡态微变到新的平衡态，

$$\mu^{\alpha}(T+\mathrm{d}T, p+\mathrm{d}p) = \mu^{\beta}(T+\mathrm{d}T, p+\mathrm{d}p) \tag{2}$$

二式相减可得

$$\mathrm{d}\mu^{\alpha}(T,p) = \mathrm{d}\mu^{\beta}(T,p) \tag{3}$$

按全微分展开

$$\left(\frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \left(\frac{\partial \mu^{\beta}}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mu^{\beta}}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{4}$$

$$-S_{\mathrm{m}}^{\alpha}\mathrm{d}T + V_{\mathrm{m}}^{\alpha}\mathrm{d}p = -S_{\mathrm{m}}^{\beta}\mathrm{d}T + V_{\mathrm{m}}^{\beta}\mathrm{d}p \tag{5}$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{S_{\mathrm{m}}^{\beta} - S_{\mathrm{m}}^{\alpha}}{V_{\mathrm{m}}^{\beta} - V_{\mathrm{m}}^{\alpha}} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}S_{\mathrm{m}}}{\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{\mathrm{m}}} \tag{6}$$

由于平衡相变时

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}S_{\mathrm{m}} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\mathrm{m}}}{T} \tag{7}$$

代入(6)式,得

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}}{T\Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m}} \tag{6.1.1}$$

式(6.1.1)即 Clapeyron 方程,是 1839 年由 Clapeyron 利用一个无穷小的 Carnot 循环方法首先推导出来,当时热力学理论及方法正在形成。

Clapeyron 方程用文字表述为:"单组分两相平衡时的压力随温度的变化率与此时的摩尔相变焓成正比,而与温度和摩尔相变体积的乘积成反比。"

Clapeyron 方程的推导过程未作任何假设,它对任何纯物质的两相平衡(固-固,固-液,固-气,液-气等)都适用。从公式看,只有在 $\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}\neq0$,$\Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m}\neq0$ 时公式才有意义,而这是一级相变(§6.3)时才能满足,因此 Clapeyron 方程是适用于一级相变类型的单组分两相平衡的规律。显然,$\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ 的正负及大小与各种物质的特性有关,对大多数物质,$\Delta_\mathrm{s}^\mathrm{l}H_\mathrm{m}>0$,$\Delta_\mathrm{s}^\mathrm{l}V_\mathrm{m}>0$,故 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T>0$,即当由固相转变为液相时,随着温度的升高,平衡蒸气压必升高。对固-气及液-气平衡,结论与此相同,但对 273 K 时的水-冰平衡体系,由于 $\Delta_\mathrm{s}^\mathrm{l}H_\mathrm{m}>0$,而 $\Delta_\mathrm{s}^\mathrm{l}V_\mathrm{m}<0$,(即固体冰相变为水时体积收缩),故 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T<0$,即冰-水平衡的蒸气压随温度升高而降低。

为了对式(6.1.1)进行积分,需要知道 $\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}$、$\Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m}$ 与 T 或 p 的具体函数关系,一般说来,对固-固、固-液相变,在压力变化不大时,可将 $\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}$ 及 $\Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m}$ 当作常数而不会产生明显的误差,于是积分式(6.1.1)可得:

$$\ln\frac{T_2}{T_1}=\frac{\Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m}}{\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}}(p_2-p_1) \tag{6.1.2}$$

由式(6.1.2)可知,对大多数物质,增加压力($p_2>p_1$)时,相变点(冰点或熔点)将升高,但对冰-水体系而言,273 K~277 K 间 $\Delta_\mathrm{s}^\mathrm{l}V_\mathrm{m}<0$,故增加压力熔点反而降低。在 273 K、101.3 kPa 时,$\Delta_\mathrm{s}^\mathrm{l}H_\mathrm{m}(H_2O)=6003\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$,$\Delta_\mathrm{s}^\mathrm{l}V_\mathrm{m}=-1.630\times10^{-6}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$,根据式(6.1.1),可得 $\mathrm{d}T/\mathrm{d}p=-7.41\times10^{-8}\mathrm{K\cdot Pa^{-1}}$,即压力每增加 1 Pa,熔点降低 7.41×10^{-8} K(实验测得的是 $-7.38\times10^{-8}\mathrm{K\cdot Pa^{-1}}$),可见 Clapeyron 方程是相当精确的公式。

当 α、β 相中有一相为气相时,经适当近似可得到简便的 Clapeyron-Clausius 方程,现将公式推导如下。

两点近似:当温度远低于临界温度时,$V_\mathrm{m}^\mathrm{l}\ll V_\mathrm{m}^\mathrm{g}$;当蒸气压力不大时,蒸气当作理想气体,则将 $V_\mathrm{m}^\mathrm{g}=RT/p$ 代入式(6.1.1),

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_\mathrm{l}^\mathrm{g}H_\mathrm{m}}{TV_\mathrm{m}^\mathrm{g}}=\frac{\Delta_\mathrm{l}^\mathrm{g}H_\mathrm{m}}{RT^2}p$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln(p/p^\ominus)}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_\mathrm{l}^\mathrm{g}H_\mathrm{m}}{RT^2} \tag{6.1.3}$$

$$\ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right) = -\frac{\Delta_l^g H_m}{RT} + B \tag{6.1.4}$$

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_l^g H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{6.1.5}$$

式(6.1.3)、式(6.1.4)、式(6.1.5)均称为 Clapeyron - Clausis 方程(简称为 C - C 方程),显然式(6.1.4)及式(6.1.5)是将 $\Delta_l^g H_m$(摩尔汽化焓)与 $\Delta_s^g H_m$(摩尔升华焓)当作常数时之积分式。实际上,随温度之变化,$\Delta_\alpha^g H_m$ 并不是常数,如 $\Delta_l^g H_m$ 随温度趋近于临界温度,$\Delta_l^g H_m$ 将趋近于零,即随温度升高而降低。但式(6.1.3)推导时已假设远低于临界温度,尽管不如 Clapeyron 方程精确,C - C 方程仍不失为一个在通常条件下得到广泛应用的方程,由于 C - C 方程将蒸气压、相变温度(通常为正常相变点)及 $\Delta_l^g H_m$ 联系在一起,显然可以求不同压力下的相变点之变化,或不同温度两相平衡之蒸气压,特别是利用不同温度时蒸气压之测定求汽化焓 $\Delta_l^g H_m$,这比量热实验要简便。

如若气相不能当理想气体处理,则可用 van't Hoff 方程来推导 Clapeyron - Clausis 方程,把气液相平衡当作纯液体与气体的平衡体系,写成如下的平衡方程式:

$$\mathrm{B}(T, p, \mathrm{l}) = \mathrm{B}(T, p, \mathrm{g})$$

则标准平衡常数 $K_f^{\ominus} = f/p^{\ominus}$,根据 van't Hoff 方程 $\mathrm{dln}K_f^{\ominus}/\mathrm{d}T = \Delta_r H_m^{\ominus}(T)/RT^2$,则可得

$$\frac{\mathrm{dln}(f/p^{\ominus})}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_l^g H_m^{\ominus}}{RT^2} \tag{6.1.6}$$

设温度变化范围不大时,将 $\Delta_l^g H_m^{\ominus}$ 当作常数,积分式(6.1.6)可得

$$\ln\frac{f_2}{f_1} = \frac{\Delta_l^g H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{6.1.7}$$

式(6.1.6)及式(6.1.7)是没有把蒸气当作理想气体假设的 Clapeyron - Clausis 方程。(表 5.11.1 中所列公式具体化,是平衡法的直接结果)

当纯物质达到三相(α、β、γ)平衡时,即

$$\mathrm{B}^{\alpha}(T, p) = \mathrm{B}^{\beta}(T, p) = \mathrm{B}^{\gamma}(T, p)$$

可写出二个独立的相平衡条件,即

$$\mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\beta}(T、p), \mu^{\alpha}(T, p) = \mu^{\gamma}(T, p)$$

由此可写出二个独立的 Clapeyron 方程,联立方程求解所得的 T 和 p 为三相平

衡时的温度和压力，称为三相点，如冰、水和水蒸气的三相点为 273.16 K 和 610.5 Pa。

在三相点时，作为状态函数之摩尔热力学量变分别为

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}L_{\mathrm{m}}=L_{\mathrm{m}}^{\beta}-L_{\mathrm{m}}^{\alpha}\qquad\Delta_{\beta}^{\gamma}L_{\mathrm{m}}=L_{\mathrm{m}}^{\gamma}-L_{\mathrm{m}}^{\beta}\qquad\Delta_{\gamma}^{\alpha}L_{\mathrm{m}}=L_{\mathrm{m}}^{\alpha}-L_{\mathrm{m}}^{\gamma}$$

显然

$$\Delta_{\alpha}^{\beta}L_{\mathrm{m}}+\Delta_{\beta}^{\gamma}L_{\mathrm{m}}+\Delta_{\gamma}^{\alpha}L_{\mathrm{m}}=0 \tag{6.1.8}$$

式(6.1.8)提供了一种方法，即在三相点时可由两个相变热力学量求另一个相变热力学量。如在三相点时，水的摩尔汽化焓 $\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}=45.049\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，摩尔熔化焓 $\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}}H_{\mathrm{m}}=6.008\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，由此可求得冰的升华焓为

$$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}=\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}}H_{\mathrm{m}}+\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}=51.057\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

以上结果表明，冰的升华焓比摩尔汽化焓为大，这是合理的。一般说来，摩尔升华焓是难于测定的（像碘这样的物质除外），这就又提供了由实验易测量的物理量来求算实验难测量的物理量的途径。

6.1.2 相变焓的 Planck 方程

相变焓将随温度而变，当体系温度升至临界温度 T 时，$\Delta_{\mathrm{l}}^{\mathrm{g}}H_{\mathrm{m}}=0$，气液二相之差别消失，因此有必要研究相变焓与温度之关系，此处不能使用 Kirchhoff 公式，因为纯物质两相平衡时，温度和压力只有一个能独立改变，当体系温度改变时，体系压力也将随之改变，不能满足 Kirchhoff 公式压力不变的条件，Planck 首先从热力学上解决了这个问题。

设两相平衡的温度由 T 变为 $T+\mathrm{d}T$，则压力相应地从 p 变为 $p+\mathrm{d}p$，相变焓 $\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\mathrm{m}}$ 之改变量则为

$$\mathrm{d}\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\mathrm{m}}=\left(\frac{\partial\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_{p}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_{T}\mathrm{d}p \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_{p}=\Delta_{\alpha}^{\beta}C_{p,\mathrm{m}}=C_{p,\mathrm{m}}^{\beta}-C_{p,\mathrm{m}}^{\alpha} \tag{2}$$

$$\mathrm{d}p=\frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\mathrm{m}}}{T\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{\mathrm{m}}}\mathrm{d}T\qquad\text{(Clapeyron 方程)} \tag{3}$$

根据 $(\partial H/\partial P)_{T}=V-T(\partial V/\partial T)_{p}$，可得

$$\left(\frac{\partial\Delta_{\alpha}^{\beta}H_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_{T}=\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{\mathrm{m}}-T\left(\frac{\partial\Delta_{\alpha}^{\beta}V_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_{p} \tag{4}$$

将(2)~(4)式代入(1)式：

$$\mathrm{d}\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m} = \Delta_\alpha^\beta C_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T + \left[\Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m} - T\left(\frac{\partial \Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p\right]\frac{\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}}{T\Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m}}\mathrm{d}T$$

$$= [\Delta_\alpha^\beta C_{p,\mathrm{m}} + \frac{\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}}{T} - \left(\frac{\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}}{\Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m}}\right)\left(\frac{\partial \Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p]\mathrm{d}T$$

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}}{\mathrm{d}T} = \Delta_\alpha^\beta C_{p,\mathrm{m}} + \frac{\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}}{T} - \frac{\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}}{\Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m}}\left(\frac{\partial \Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p \tag{6.1.9}$$

式(6.1.9)称为 Planck 方程,是任意两相 α 和 β 相变焓随温度变化的规律,可具体讨论如下。

当 β 相为气相,且当作理想气体,而 α 相可为液相或固相,此时 $\Delta_\mathrm{l}^\mathrm{g} H_\mathrm{m}$ 为汽化焓,$\Delta_\mathrm{s}^\mathrm{g} H_\mathrm{m}$ 为升华焓。由于

$$\Delta_\alpha^\mathrm{g} V_\mathrm{m} = V_\mathrm{m}^\mathrm{g} - V_\mathrm{m}^\alpha \approx V_\mathrm{m}^\mathrm{g} = RT/p$$

$$(\partial \Delta_\alpha^\mathrm{g} V_\mathrm{m}/\partial T)_p = (\partial V_\mathrm{m}^\mathrm{g}/\partial T)_p = R/p$$

$$\frac{\Delta_\alpha^\mathrm{g} H_\mathrm{m}}{\Delta_\alpha^\mathrm{g} V_\mathrm{m}}\left(\frac{\partial \Delta_\alpha^\mathrm{g} V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_\alpha^\mathrm{g} H_\mathrm{m}}{V_\mathrm{m}^\mathrm{g}}\frac{R}{p} = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}}{T}$$

以上三式代入式(6.1.9),可得

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_\alpha^\mathrm{g} H_\mathrm{m}}{\mathrm{d}T} = \Delta_\alpha^\mathrm{g} C_{p,\mathrm{m}} \tag{6.1.10}$$

式(6.1.10)只是形式上与 Kirchhoff 公式相同。

如 α 和 β 相均为凝聚相,由于$(\partial \Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m}/\partial T)_p \approx 0$,故式(6.1.9)可写为

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}}{\mathrm{d}T} = \Delta_\alpha^\beta C_{p,\mathrm{m}} + \frac{\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}}{T} \tag{6.1.11}$$

式(6.1.11)为固-固相变焓或熔化焓与温度之关系。

如果要从一个温度下平衡相变的摩尔相变焓(通常是正常相变点)求另一个温度的摩尔相变焓,则需对式(6.1.10)及式(6.1.11)积分,为此需要 $\Delta_\alpha^\beta C_{p,\mathrm{m}}$、$\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}$ 与 T 之函数关系。

根据相同的方法,可得到相变焓与压力的关系为

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}}{\mathrm{d}p} = \Delta_\alpha^\beta C_{p,\mathrm{m}}\frac{T}{\Delta_\alpha^\beta H_\mathrm{m}}\Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m} + \Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m} - T\left(\frac{\partial \Delta_\alpha^\beta V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p \tag{6.1.12}$$

同样,对不同的相变在应用式(6.1.12)时可作合理的简化。

6.1.3 凝聚相的蒸气压与外压的关系

平时说水在 100 ℃沸腾,是指液面上水蒸气压 $p=101.3$ kPa,此时体系(水

及水蒸气)温度为 100 ℃。因此,前面所述是液体和它的蒸气呈平衡,液体承受的是它的蒸气的压力,气液两相压力相等。依据相律,温度与压力只有一个是独立变量,事实上水在高压锅里需高于 100 ℃才沸腾,水在山顶上则不到 100 ℃就能沸腾。

但另一种情况就不同了,液体所受的压力与纯液体的蒸气压不等,如以下两种情况。(1)如图 6.1.1,一端封口而另一端为一活塞的圆筒,液面上为只允许气体通过的多孔膜 M,活塞可使液体受压且不等于其蒸气压。(2)气相中充入惰性气体(既不溶于液体,也不发生反应),此时液面所受的压力也不同于其蒸气压,此时之相律又该怎么具体表示呢?对于第一种情况,由于存在使体系两相压力不等的多孔膜,虽然仍是单组分体系,但 $f=K-\Phi+3=4-\Phi$,$\Phi=2$ 时 $f=2$。因此,上述两种情况,液体的蒸气压不仅是温度的函数,而且随液体所受外压而改变,其定量关系推导如下。

对于机械加压,设液体所受压力为 p_l,蒸气压为 p_g,物质平衡方程为

$$B(l,T,p_l)=B(g,T,p_g)$$

相平衡条件:$\mu_B^l(T,p_l)=\mu_B^g(T,p_g)$

微元法:　$d\mu_B^l(T,p_l)=d\mu_B^g(T,p_g)$

定温下:　$V_m^{*l}dp_l=V_m^{*g}dp_g$

$$\left(\frac{\partial p_g}{\partial p_l}\right)_T=\frac{V_m^{*l}}{V_m^{*g}} \tag{6.1.13}$$

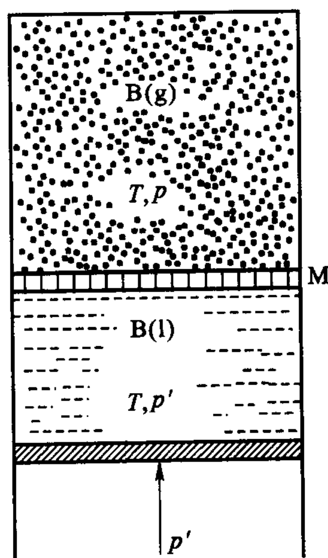


图 6.1.1　气-液相压力不等的平衡

由于 $V_m^{*g}\gg V_m^{*l}>0$,故外压对蒸气压的增加极小,一般可忽略。当外压很大及蒸气当作理想气体处理时,$V_m^{*g}=RT/p$,式(6.1.14)可具体化为

$$\left(\frac{\partial\ln(p_g/p^\ominus)}{\partial p_l}\right)_T=\frac{V_m^{*l}}{RT} \tag{6.1.14}$$

或
$$\ln\frac{p_2^g}{p_1^g}=\frac{V_m^{*l}}{RT}(p_2^l-p_1^l) \tag{6.1.15}$$

对惰性气体加压,由于气相为混合气体,物质平衡方程为

$$B^*(l,T,p_l)=B(g,T,p_g,x_B)$$

平衡常数 K_a:　$K_a=f_B/f_B^*=f_B/p^\ominus$

Planck - van Laar 方程:$\left(\frac{\partial\ln(f_B/p^\ominus)}{\partial p_l}\right)_T=\frac{V_{m,B}^{*l}}{RT}$　　(6.1.16)

式(6.1.17)与式(6.1.15)形式相同,当为理想气体时,$f_B=p_g$,则二式完全

相同。

6.1.4 单组分体系相平衡热力学方程应用举例

例 1 关于溜冰和滑雪问题，通常有二种看法：一种看法是因为对冰或雪加压，使其熔点降低而熔化为水，摩擦阻力降低便可滑动。另一种看法则认为由于滑动克服摩擦力作功而使冰雪熔化，为此不妨作如下二个计算。

解 (1) 用 Clapeyron 方程计算

$dT/dp = T\Delta_s^l V_m/\Delta_s^l H_m$

$T = 273\ \mathrm{K}, p = 101.3\ \mathrm{kPa}, \Delta_s^l H_m(H_2O) = 6003\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$

$\rho_s(H_2O) = 0.9168\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}, \rho_l(H_2O) = 0.9998\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$

$$\Delta_s^l V_m = \left(\frac{18}{\rho_l} - \frac{18}{\rho_s}\right) \times 10^{-6}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}} = -1.630 \times 10^{-6}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_s^l V_m}{\Delta_s^l H_m} = -7.41 \times 10^{-8}\ \mathrm{K \cdot Pa^{-1}}(\text{实验值}: -7.38 \times 10^{-8}\ \mathrm{K \cdot Pa^{-1}})$$

以上计算表明，在 273 K，压力每增加 1 Pa，熔点降低 7.41×10^{-8} K。

滑冰时压力计算：

体重 $M = 70$ kg，冰刀长 $l = 10$ cm，宽 $x = 0.1$ cm。

$$\text{压力} = \text{力}/\text{面积} = (70\ \mathrm{kg} \times 9.8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}})/(1 \times 10^{-4}\ \mathrm{m} \times 1 \times 10^{-1}\ \mathrm{m}) = 6.86 \times 10^7\ \mathrm{Pa} = \Delta p$$

$\Delta T_f = (dT/dp) \times \Delta p = 5.08\ \mathrm{K} \approx 5\ \mathrm{K}$

即滑冰时增加对冰面的压力，大约使冰的熔点降低 5 K，当冬天气温降低到 268 K 以下时仍不足以使冰熔化。

(2) 关于摩擦生热的计算

钢与冰间摩擦系数 $\mu = 0.02$

摩擦力 $f = \mu F = 0.02 \times 70\ \mathrm{kg} \times 9.8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}} = 13.72\ \mathrm{N}$

滑行 1 m 的功 $W = f \cdot l = 13.72\ \mathrm{N} \times 1\ \mathrm{m} = 13.72\ \mathrm{J}$

令每克水约为 20D(滴)计，熔化的水量

$$\frac{13.72\ \mathrm{J}}{6003\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}} \times 18\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}} \times 20\ \mathrm{D \cdot g^{-1}} = 0.82\ \mathrm{D} \approx 1\ \mathrm{D}$$

用一滴水作为冰刀的润滑剂是足够的。

因此通过上述计算，溜冰主要是摩擦使冰熔化，也不排斥增加压力使冰降低熔点的因素。

例 2 相变焓与温度及压力的关系是实验中十分关注的问题，但温度与压力到底有多大影响呢，可通过本例的计算来说明。水的 $\Delta_s^l H_m(273.15\ \mathrm{K}) =$

6008 J·mol⁻¹,其它有关数据如下:

	膨胀系数 α/K^{-1}	$C_{p,m}$/J·K^{-1}·mol^{-1}	V_m/cm^3·mol^{-1}
$H_2O(l)$	-6.0×10^{-5}	75.375	18.017
$H_2O(s)$	11.0×10^{-5}	37.678	19.690

(1) 求 273.15 K 时,H_2O 的 $\Delta_s^l H_m$ 随温度的变化率;

(2) 求 273.15 K 时,H_2O 的 $\Delta_s^l H_m$ 随压力的变化率。

解　(1) 应用 Planck 方程,由于 $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$,代入可得

$$\frac{d\Delta_s^l H_m}{dT}=\Delta_s^l C_{p,m}+\frac{\Delta_s^l H_m}{T}-\frac{\Delta_s^l H_m}{V_m^l-V_m^s}(V_m^l\alpha^l-V_m^s\alpha^s)$$
$$=(37.697+21.995-11.66)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=48.04\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

若假设$(\partial\Delta_s^l V_m/\partial T)_p\approx0$,则

$$\frac{d\Delta_s^l H_m}{dT}=\Delta_s^l C_{p,m}+\frac{\Delta_s^l H_m}{T}=59.69\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

忽略与不忽略$(\partial\Delta_s^l V_m/\partial T)_p$ 项所得结果差别是很大的,究其原因在于水的 α^l 及 α^s 之正负相反,使$(\partial\Delta_s^l V_m/\partial T)_p$ 发生了叠加,这是水的特殊性质所造成的。对于其它物质,α^l 与 α^s 是同号的,在计算$(\partial\Delta_s^l V_m/\partial T)_p$ 时抵消而变得很小,以致忽略 $\Delta_s^l V_m$ 与 T 之关系,不会引起很大的误差。

(2) 应用式(6.1.12)

$$\frac{d\Delta_s^l H_m}{dp}=\Delta_s^l C_{p,m}\frac{T}{\Delta_s^l H_m}\Delta_s^l V_m+\Delta_s^l V_m-T\left(\frac{\partial\Delta_s^l V_m}{\partial T}\right)_p$$
$$=\left[37.697\frac{1}{21.995}\times(-1.673\times10^{-6})+(-1.673\times10^{-6})+273.15\times324.692\times10^{-11}\right]\text{J}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=-3.64\times10^{-6}\ \text{J}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由上计算可得到如下的认识:(1)$d\Delta_s^l H_m/dp<0$,即随着压力升高,$\Delta_s^l H_m$ 将减少,这也是水的特殊性所决定的,因为水的 $\Delta_s^l V_m<0$,而一般物质的 $\Delta_s^l V_m>0$,使$(d\Delta_s^l H_m/dp)>0$;(2)就温度与压力对 $\Delta_s^l H_m$ 之影响比较而言,温度的影响要大得多,而压力的影响极微,改变 1 个大气压不过使 $\Delta_s^l H_m$ 改变 0.3 J·mol⁻¹,可见在压力变化不是很大的条件下,把 $\Delta_s^l H_m$ 当作常数是合理的;(3) 通过计算使对物理化学的原理的了解具体化,不仅定性地而且能得到定量化的了解。

例 3　蒸气压随外压的变化在生产实际过程中经常遇到,合成氨就是一典型的工艺,以 $n(N_2):n(H_2)=1:3$ 的氮氢混合气在适当温度和压力下自催化剂

床通过，在相同压力下将平衡气体导入冷凝器以使 NH_3 部分液化，然后将所余气体重复循环。设在 25.33 MPa 压力下，进入 303.2 K 冷凝器之气体中氨的摩尔分数为 $x(NH_3)=0.12$。已知 303.2 K 时液氨的密度 $\rho(NH_3,l)=0.595\ g\cdot cm^{-3}$，蒸气压 $p_{NH_3}=1.16$ MPa。求算合成的氨冷凝为液体的百分数？设有关气体为理想气体。

解 外压对蒸气压的影响，根据式(6.1.16)，

$$\ln\frac{p_2^g}{p_1^g}=\frac{V_m^l}{RT}(p_2-p_1)$$

$$=\frac{(17.03/0.595)\times10^{-6}\ m^3\cdot mol^{-1}}{8.314\times303.2\ J\cdot mol^{-1}}(25.33-1.16)\times10^6\ Pa$$

$$=0.274$$

$$p_2^g/p_1^g=1.316,\ p_2^g=1.316\times1.16\ MPa=1.53\ MPa$$

$p_2^g=1.53$ MPa 意即 25.33 MPa 压力下液氨的蒸气压，或者说是冷凝器出口氨气的分压，摩尔分数 $x'(NH_3)=1.53\ MPa/25.33\ MPa=0.060$，$x'(N_2+H_2)=1-0.060=0.940$。

设冷凝前入口处混合气的物质的量以 1 mol 计，其中 $n(NH_3)=0.12$ mol，$n(N_2+H_2)=0.88$ mol。

冷凝后出口处气态(N_2+H_2)物质的量不变，仍为 0.88 mol，但摩尔分数由 0.88 上升到 0.940，气态氨的物质的量 $n'(NH_3)$应为

$$n'(NH_3)=\frac{0.060}{0.940}\times0.88\ mol=0.056\ mol$$

冷凝了的氨(液氨)$n=(0.12-0.056)mol=0.064$ mol

液氨占合成氨的百分数 $y=0.064/0.12=0.53=53\%$

计算结果表明，液氨收率较低，循环气中 NH_3 含量仍很高，请讨论如何减少循环气中氨的含量，提高效率。

§6.2 单组分体系相图

物质处在不同的状态，其热力学变量间可以用函数的形式表达，如§6.1中所讨论的 Clapeyron 方程等，也可用几何图形方式表达，这就是相图。

相图的坐标是热力学强度变量，如 $T,p,x_B,\cdots$。

对于 pVT 系统、单组分体系($K=1$)，在整个体系的 T、p 相同时，Gibbs 相律的具体形式为

$$f=K-\Phi+2=3-\Phi \tag{6.2.1}$$

当 $\Phi=1$(一相区)，$f=2$，即自由度(独立的强度变量)为 2，对单组分体系只能是 T 和 p 为独立变量，即在有限的范围内，T 和 p 可自由变化而不产生新相消失旧相。因此，在由 T 和 p 为坐标的相图上为一个平面，称为单相面，描述其状态的热力学关系即状态方程，如气态时理想气体状态方程 $pV=nRT$ 或范德华方程等。

当 $\Phi=2$，$f=1$，即 T 和 p 只有一个可独立变化。温度改变时，相应的蒸气压就随之而变，遵守 §6.1 中所介绍的 Clapeyron 方程和 Clapeyron－Clausius 方程，在 T、p 为坐标的相图上是一条线——两相线。

当 $\Phi=3$，则 $f=0$，即 T 和 p 为定值。在 T、p 为坐标的相图上为一个点，称为三相点，它是三条两相线的交点，是两个独立的 Clapeyron 方程联立的解。

由于体系至少为一个相，且自由度 f 不能为负值，故至多只能有三个相，单组分体系相图就是由单相面、二相线及三相点这些相区所构成。学习本章要熟悉相图所包含的物质相态及其变化的各种信息，要理解相图中每一个点、线和面所隐含的热力学关系，要根据实验研究构作相图。

以下从水、二氧化碳、硫的相图作一些具体分析。

水的相图，在压力不高时基本上有七个相区构成，其中：

一相区：BOA 为固相区(冰)，AOC 为液相区，BOC 为气相区。

二相区：AO 线为冰水平衡线，BO 线为冰气平衡线，CO 线为液气平衡线，AO、CO 线不能无限延伸。

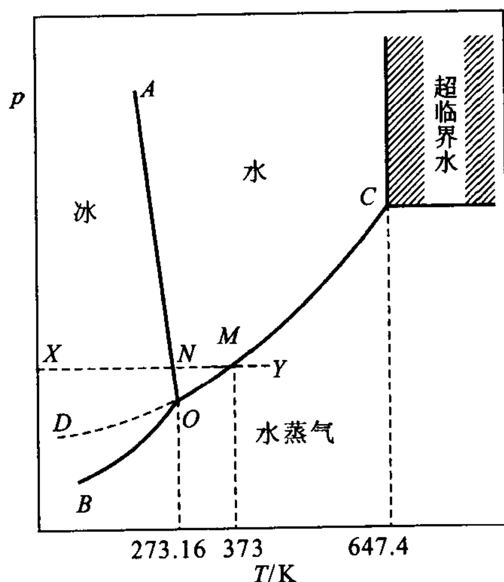


图 6.2.1　水在常压下的相图

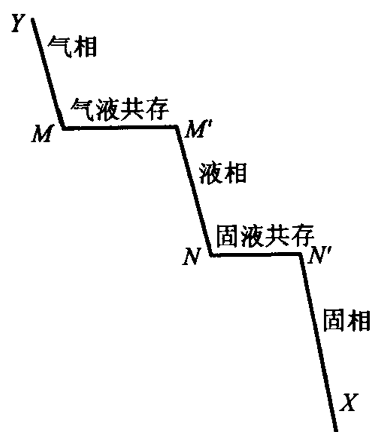


图 6.2.2　冷却曲线

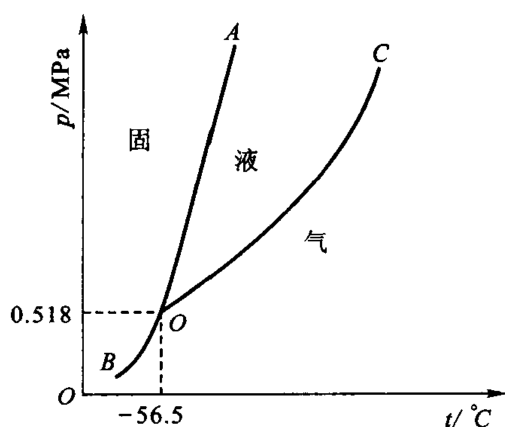


图 6.2.3 CO_2 的相图

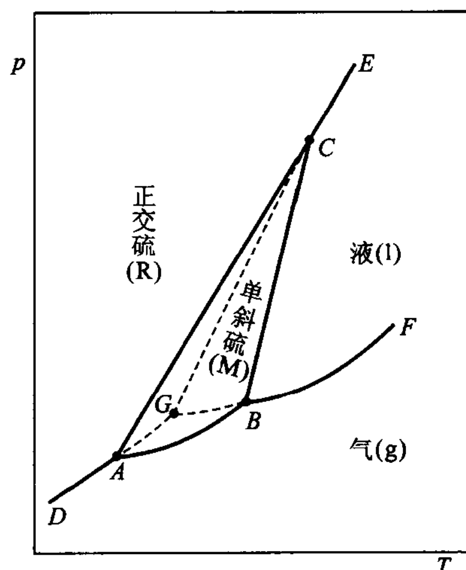


图 6.2.4 硫的相图

三相点:O 点是固液气三相平衡,$T = 273.16$ K,$p = 610.15$ Pa,偏离三相点,必然会有一相或二相消失而进入二相区或一相区。

关于水的相图还应指出几点:

(1) 整个相图中相区是交错的,即一个 Φ 相区的邻接相区一定是 $\Phi \pm n$ 相区,如 BO 与 OA 二个二相区不会直接相连,其间隔着三相区 O,水和水蒸气二个单相区其间以二相线 OC 隔开。

(2) 冷却曲线的绘制:从 Y 点(气相区)出发降温(在压力不变条件下),至 M 点进入二相区,气凝结为水,MM' 间为水和水蒸气共存,直至 M' 气相消失,进入液相区,降温至 N 点,冰开始凝结进入冰水共存的二相区,直至 N' 点,水全部凝结为冰进入固相区 NX,这就是冷却过程中相态的变化。

(3) 亚稳态——过冷水:二相线 OC 是水气共存线,沿 OC 线缓慢降低压力或降温,始终保持二相至 O 点,存在这种现象,即 O 点时无冰出现,OD 虚线是 CO 二相线之延伸,此时水的蒸气压高于同温下冰的蒸气压,这是水蒸气与过冷水的亚稳平衡,只要稍受外界因素干扰(振动或投入小冰粒),过冷水就立即凝结为冰,回到 OB 稳定平衡线上。

(4) AO 线的斜率 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T<0$,但 CO_2 相图中 AO 线的斜率 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T>0$,显然这是由 Clapeyron 方程所决定的,固液平衡时,

$$\mathrm{d}p/\mathrm{d}T = \Delta_s^l H_m / T\Delta_s^l V_m$$

由于 $T>0$,$\Delta_s^l H_m>0$,但水的 $\Delta_s^l V_m = V_m^l - V_m^s<0$,故 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T<0$。而对 CO_2 而言,$\Delta_s^l V_m = V_m^l - V_m^s>0$,故 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T>0$,大多数物质属于 CO_2 类型的

相图。

(5) 临界状态：应指出，OC 线不能无限延伸，C 点是水的临界点（$T_c=647.4$ K，$p_c=22.112$ MPa），是另一种特殊状态的开始，气液二相的差别消失，如密度趋向相等，临界压力 p_c 是临界温度 T_c 时的饱和蒸气压，一旦超过临界点（$p>p_c, T>T_c$），气液两相界限消失，物质处于超临界流体状态，这是物质存在的另一种状态，目前是一个十分活跃的研究领域，从认识自然现象到实际应用（如超临界流体萃取）都有广阔的发展前景。

在 CO_2 相图上也存在临界点，$T_c=304.3$ K，$p_c=7.4\times10^3$ kPa，由于 T_c 及 p_c 均不高，在工业上、在实验室较易达到，应用十分普遍。

临界点的存在有可能选择适当的路径，不通过二相共存区使气态连续达到液态。

根据以上原理可以对 CO_2 相图及硫的相图进行分析，唯有硫由于存在二种固态（正交硫，单斜硫），因此存在三个三相点（A，B，C）及一个亚稳的三相点 G，6 个稳定平衡的二相线、三条亚稳平衡的二相线、一个临界点 F，其相图属于 CO_2 类型，或者说硫相图是以四个三相点为中心的四个 CO_2 类型相图组合而成的。

§6.3 相变的类型

6.3.1 一级相变与连续相变

物质的相变在实验上发现有不同类型，在 §6.2 节所讨论的相变通常属于一级相变，其主要特征是相变点有相当大的体积变化、熵变和焓变等，但两相成平衡时的化学势相等，即化学势在平衡相变点是连续的。

对于纯物质体系，存在下述大家熟悉的关系：

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p=-S_m,\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T=V_m \tag{6.3.1}$$

属于化学势对 T、p 的二阶导数的为

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T&=\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T=-V_m\kappa\\ \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p&=-\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p=-\frac{C_{p,m}}{T}\\ \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T\partial p}\right)&=\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p=V_m\alpha\end{aligned}\right\} \tag{6.3.2}$$

根据以上关系，相变点的化学势对 T、p 的一阶导数有突变时，Ehrenfest 称这类相变为一级相变，H_2O、CO_2、S 的相变即属于一级相变，Clapeyron 方程是一级相变的典型方程式。

另一类相变是相变时并不表现出体积、熵、焓等的改变，即化学势、体积、焓、熵在相变时是相等的；而等压热容 C_p、压缩系数 κ、膨胀系数 α 在相变点迅速变化，即 $\Delta_\alpha^\beta C_p \neq 0$，$\Delta_\alpha^\beta \alpha \neq 0$，$\Delta_\alpha^\beta \kappa \neq 0$，这是一种既无相变潜热又无体积变化的相变，这类相变在低温、凝聚相（主要是固相）较多，如 NH_4Cl（晶体）在 242.7 K 时，没有潜热也没有密度变化，但 $C_p - T$ 曲线不连续，即 $\Delta_\alpha^\beta C_p \neq 0$，固态的甲烷、硫化氢、硫酸盐、磷酸盐、硝酸盐均观察到这类相变。在物理学中有正常状态与超导状态的转变、铁磁体与顺磁体的转变以及合金的有序与无序的转变，他们在相变点附近，C_p、α、κ 迅速变化，且出现一极大峰。

Ehrenfest 提出，化学势对 T、p 的一阶导数连续，但二阶导数不连续者为二级相变，余类推：化学势以及直到化学势对 T、p 的 $n-1$ 阶导数在相变点连续，而 n 阶导数不连续者称为 n 级相变。这种分类对 C_p、α、κ 在相变点迅速增大为无穷大者不适用。现时公认的分类为，化学势的一阶导数在相变点不连续的称为一级相变，而化学势的一阶导数在相变点连续、而更高阶导数不连续时则称为连续相变，本书采用这一种分类方法。

描述连续相变温度、压力变化的关系，常用 Ehrenfest 方程。

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_2 - \kappa_1} \qquad \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{C_{p,\mathrm{m},2} - C_{p,\mathrm{m},1}}{TV_\mathrm{m}(\alpha_2 - \alpha_1)} \tag{6.3.3}$$

式中下角标 1、2 分别代表二个相。

证明如下：连续相变时，化学势的二阶导数的性质为

$$V_2 = V_1$$

$$\left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V_2}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = -\frac{\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T} = -\frac{\frac{V_2}{V_2}\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p - \frac{V_1}{V_1}\left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p}{\frac{V_2}{V_2}\left(\frac{\partial V_2}{\partial p}\right)_T - \frac{V_1}{V_1}\left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T}$$

$$= \frac{V_2\alpha_2 - V_1\alpha_1}{V_2\kappa_2 - V_1\kappa_1} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_2 - \kappa_1} = \frac{\Delta_1^2 \alpha}{\Delta_1^2 \kappa}$$

同样，可写出在连续相变点 $S_2 = S_1$。

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S_1}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \left(\frac{\partial S_2}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial S_2}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = -\frac{\left(\frac{\partial S_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S_1}{\partial p}\right)_T} = \frac{\frac{1}{T}(C_{p,2} - C_{p,1})}{\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p}$$

$$= \frac{C_{p,2} - C_{p,1}}{TV_{\mathrm{m}}(\alpha_2 - \alpha_1)} = \frac{\Delta_1^2 C_{p,\mathrm{m}}}{TV_{\mathrm{m}}\Delta_1^2 \alpha}$$

式(6.3.3)之二个等式是相通的，故

$$\frac{\Delta_1^2 \alpha}{\Delta_1^2 \kappa} = \frac{\Delta_1^2 C_{p,\mathrm{m}}}{TV_{\mathrm{m}}\Delta_1^2 \alpha}$$

在连续相变点 T_λ，可得

$$\frac{(\Delta_1^2 \kappa)(\Delta_1^2 C_{p,\mathrm{m}})}{(\Delta_1^2 \alpha)^2} = T_\lambda V_{\mathrm{m}} \tag{6.3.4}$$

式(6.3.4)也称为 Ehrenfest 方程。

由于连续相变点时，$C_p - T$、$\alpha - T$、$\kappa - T$ 曲线具有希腊字母 λ 之形状，故又称 λ 相变。

现以黄铜为例对 λ 相变作微观解释。β 黄铜由等原子数的铜和锌组成，在连续相变点(~743 K)附近用 X-射线衍射方法测得其晶体结构为体心立方点阵，每个原子都有 8 个最邻近的原子，两个互相贯穿的简单立方晶体(A 和 B)所构成。低于 743 K，几乎所有的铜原子都在一个点阵 A 上，锌原子在另一个点阵 B 上，每个铜原子周围有 8 个原子锌原子包围，反之亦然。升高温度，铜原子与锌原子有互换位置倾向，并逐步增加互换的程度，直至整个体系铜与锌原子在 A 和 B 两个点阵上完全无规的排列。

当铜锌原子的相互作用能大于铜原子间或锌原子间的相互作用能时，在低温时由于能量因素胜过熵因素，低温时倾向于取得其中相互作用能最低的构型。升温时，完全有序的结构将逐渐过渡到较无序和熵值较高的构型，也就是发生铜锌原子互换而必须克服原子间作用力需吸收相当多的能量，此时 $C_{p,\mathrm{m}}$急剧上升，当完成这种过渡，结构达到完全无序时，任何进一步的交换都无需能量，热容仅仅为原子在点阵中振动能的改变，故 C_p 值降低，出现了这种不连续性。

由上解释可见，这种热容上的不连续性似乎不是由于从一个相突然变化到另一个明确定义的相，而是起因于物质内部有序程度的逐渐变化。与其说是相变，不如说是一种转变，是属于一种有序向无序的量变过程，并不反映物质内部结构的一种突变。铁电体在居里温度转变为铁磁体、超导体在临界温度变成正常体均属于这种转变。

人们对于相变问题的认识应该说还很不够，以一级相变来说，相变的突变性

说明物质在相变点表现出所有分子的临界不稳定性,此时旧结构顷刻瓦解而形成新的结构。如水在 273 K 凝结为冰,在高于 273 K 哪怕一点点,是一种无序的水的结构,一当降至 273 K,立刻就凝结成有序的晶体——冰,这很像一种合作现象,物质分子是长程整体关联的,对这种习以为常、最平淡无奇但又是最神秘的现象的认识反不如很晚才发现的连续相变研究得深入,这种抛弃最平淡无奇现象的研究倒是应该引起科学工作者的深思。

6.3.2 ^{4}He 相图与超流、超导

^{4}He 相图见图 6.3.1。

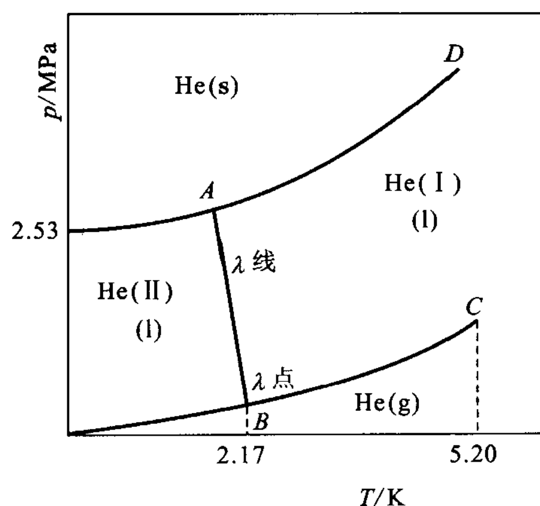


图 6.3.1 ^{4}He 的相图

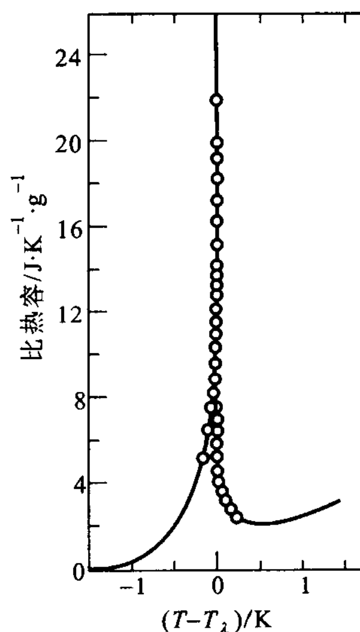


图 6.3.2 饱和蒸气压下^{4}He 的比热为 T 的函数

^{4}He 相图有许多不同于一级相变之处,最大的特点在于常压下(不是高压下),即使温度低到 10^{-3} K,^{4}He 仍得保持液态;趋近于 0 K 时,^{4}He 液态在其蒸气压下也不凝结为固态。而液态又具有两种:He(Ⅰ)是正常液体,He(Ⅱ)是超流液体(无粘滞性),它能经过细小到连^{4}He 气都通不过的隙缝从容器中漏出。

正由于以上特性,该相图不存在通常意义的气、液、固平衡的三相点,^{4}He 相图中有二个三相点:A 点是二个液态 He(Ⅰ)与 He(Ⅱ)与固态 He 平衡,$T_A=1.76$ K, $p_A=30.03$ MPa,B 点是二个液态 He 与气态 He 平衡,$T_B=2.17$ K,$p_B=5.04$ kPa。从 A 到 B 有一条称为 λ 线,是 He(Ⅱ)与 He(Ⅰ)的转变线,热容随温度的变化具有 λ 形状(见图 6.3.2),故是属于连续相变。

C 点为临界点：$T_c = 5.20\ \text{K}$，$p_c = 0.228\ \text{MPa}$；He(Ⅰ)的正常沸点 $T_b = 4.22\ \text{K}$，同样^{4}He气可通过适当途径不经二相共存区而过渡到He(Ⅰ)，但不能到He(Ⅱ)。

应该指出，^{4}He相图尽管存在着连续相变，但仍服从相律，其相图仍可看成是由二个三相点为中心的基本相图组合而成，请仿照§6.2节之原则对其进行分析。

He(Ⅱ)为什么称为超流液体？根据实验研究，He(Ⅱ)具有如下特性：(1)高热导性，当由He(Ⅰ)过渡到He(Ⅱ)时，导热系数跃升10^5倍，几乎与固态铜同样好。(2)极低粘度，且温度越低其粘度越低，以至于当 $T\rightarrow 0\ \text{K}$ 之极限时，粘度 $\eta\rightarrow 0$，粘度是分子间摩擦之度量，He(Ⅱ)称为超流体，说明流体中原子之间处于无摩擦状态。

这里顺便介绍一下超导性并与超流性作一比较。

超导是1911年发现的，当汞冷却到低于4.1 K时，纯固态汞之电阻迅即降低到无法测量的小的程度，类似现象在其它金属中也存在，超导体的电导高于正常金属的10^{10}倍。超导体与正常导体之转变实际上并不同于一般意义上的相变。

超导性与超流性都发生于低温和高密度(当然并不排斥在极高温状态)时，如果说超流性是流体中原子之间无摩擦状态，那么超导性就是晶体中电子之间的无摩擦状态。

目前，高温超导材料已取得了应用前景，如用Bi－2223($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_7$)材料制成的电缆，临界电流密度在77 K已达$10^4\ \text{A/cm}^2$。利用123相超导体($NdBa_2Cu_3O_7$)做的准单晶，在液氮温度下已制成3万高斯的永久磁体，而且发现绝大多数稀土元素包括非常便宜的镧都可以制成123结构的高温超导准单晶，这些进展必将对能源(储能，电机)、交通(如磁悬浮列车)、国防(扫雷、磁屏蔽等)诸领域发挥重大影响。

6.3.3　液晶态

物质存在的状态有固态、液态和气态，但随着人们对物质状态认识的深入，特别是涉及到物质的微观结构，尚发现有等离子态(物质的第四态)、非晶固态、液晶态、超导态、超流态、中子态等。

关于液晶态的确定是近100年的事。1888年Reinitzer(奥地利植物学家)发现，胆甾醇苯甲酸酯在145.5 ℃时突然全部变得清亮，冷却时先出现蓝紫色，不久即自行消失，再次呈现混浊状液体，继续冷却，再次出现蓝紫色，然后固化为白色晶体。以上事实说明，在晶体和液体之间出现两个"熔点"的奇异现象，经过多年的研究才确定，在145.5 ℃和178.5 ℃间存在一种新的物质形态，称之为介

晶态或液晶。液晶兼有晶态和液态的一些性质，而又有别于液态和晶态，如图6.3.3。

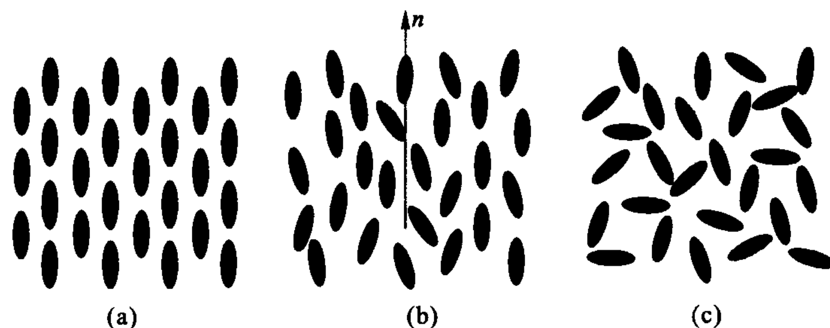


图 6.3.3 物质的液晶与晶态和液态的示意图

(a) 晶态；(b) 液晶；(c) 液态

液晶可以像液体一样流动，一般液晶的粘滞系数为 10^{-2}Pa·s，比水的粘滞性(~10^{-3}Pa·s)略高一些。液体是透明的，而液晶往往是混浊的，其原因在于液晶分子的取向涨落而引起光的强烈散射所致，液晶的光散射要比各向同性液体要强100万倍。液晶又兼有晶态的特性，如它是光学各相异性的，在外电场作用下液晶分子会因极化而改变分子取向，折射率或介电常数也不同，称之为电光效应。正是这种物理性质的各相异性，对外界因素的干扰又很敏感及工作电压低、功耗小，能与集成电路配套使用等优点，使液晶得到了广泛应用。

能呈现液晶态的物质的化学结构如图6.3.4，呈现长条状或由其构成盘状。它的中心是一个刚性的核，核中间有一桥键—X—，如—N ═N—，—CH ═N—等，两侧由苯环，或环脂、杂环组成，形成共轭体系，分子的尾端含有较柔顺的极性或可极化的基团—R，如酯基、硝基等，理论和实验表明，只有当分子的长宽比大于4左右的物质才有可能呈现液晶态；还有一类是双亲性分子的溶液(详见第25章)。

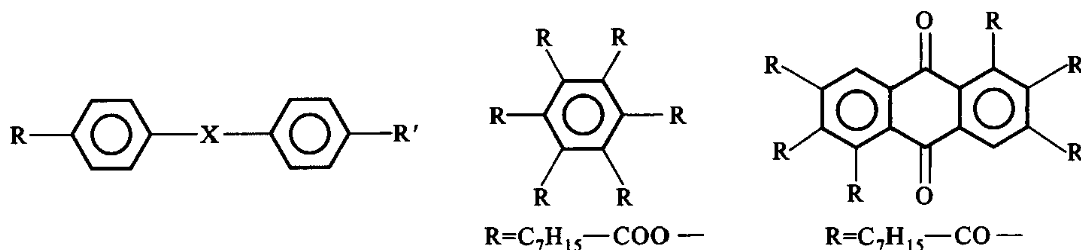


图 6.3.4 长棒状液晶分子的化学结构

液晶态由晶态或液态转变而来,这种转变属于哪一种相变呢?这是一个不具肯定结论的问题。因为液晶有多种,不同液晶性物质呈现液晶的方式不同。对于热致液晶,因温度变化出现液晶态,当温度达到清亮点温度 T_c 时,表征液晶各向异性程度的物理量 S 即突然降至零,这就表示由液晶相向各相同性的液态的相转变是一级相变。但是,从液晶相变无明显的潜热和体积变化看又应归属于连续相变,精密的研究证明,其相变潜热很小,故不是连续相变。而对溶致液晶,只有溶在溶剂中而且要达到一定浓度才能呈现液晶态,显然这是二组分体系,当刚性棒状分子的浓度达到某一临界值时将发生相分离,即液晶相与各向同性的液相共存,此时,溶剂与液晶各组分在二相的化学势分别相等。液晶的相图可参阅有关专著[4]。

§6.4 二组分体系二相平衡热力学普遍公式

二组分体系 α、β 二相的强度变量有 T^α、p^α、x_1^α、x_2^α 及 T^β、p^β、x_1^β、x_2^β,由于存在 $x_1^\alpha + x_2^\alpha = 1$, $x_1^\beta + x_2^\beta = 1$,若体系的 T、p 一致,$T^\alpha = T^\beta = T$,$p^\alpha = p^\beta = p$,则仅存在 T、p、x_1^α、x_1^β 四个强度变量,但若达到相平衡,依据 Gibbs 相律,$f = K - \Phi + 2$,$K = 2$,$\Phi = 2$,故 $f = 2$,即二相平衡时,只有二个强度变量是独立的,因为二相平衡时存在相平衡条件关系式:

$$\left.\begin{aligned}\mu_1^\alpha(T, p, x_1^\alpha) = \mu_1^\beta(T, p, x_1^\beta)\\ \mu_2^\alpha(T, p, x_1^\alpha) = \mu_2^\beta(T, p, x_1^\beta)\end{aligned}\right\} \tag{6.4.1}$$

这些热力学强度量之间存在着什么关系呢?下面采用微元法推导二组分体系两相平衡热力学普遍公式。

改变强度变量使两相平衡发生移动,则根据式(6.4.1)必有:

$$\mathrm{d}\mu_1^\alpha(T, p, x_1^\alpha) = \mathrm{d}\mu_1^\beta(T, p, x_1^\beta) \tag{1}$$

$$\mathrm{d}\mu_2^\alpha(T, p, x_1^\alpha) = \mathrm{d}\mu_2^\beta(T, p, x_1^\beta) \tag{2}$$

按全微分展开(如为非理想体系,下述推导只需用活度代替浓度)

$$\begin{aligned}&\left(\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial T}\right)_{p, x_1^\alpha}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial p}\right)_{T, x_1^\alpha}\mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_1^\alpha}\right)_{T, p}\mathrm{d}x_1^\alpha\\ &= \left(\frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial T}\right)_{p, x_1^\beta}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial p}\right)_{T, x_1^\beta}\mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{T, p}\mathrm{d}x_1^\beta\end{aligned} \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial T}\right)_{p, x_1^\alpha}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial p}\right)_{T, x_1^\alpha}\mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_1^\alpha}\right)_{T, p}\mathrm{d}x_1^\alpha$$

$$= \left(\frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial T}\right)_{p,x_1^\beta} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial p}\right)_{T,x_1^\beta} \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_1^\beta \tag{4}$$

根据$(\partial\mu/\partial T)_p = -S_\mathrm{m}$,$(\partial\mu/\partial p)_T = V_\mathrm{m}$,则(3)式、(4)式可改写为

$$-S_1^\alpha \mathrm{d}T + V_1^\alpha \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_1^\alpha}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_1^\alpha = -S_1^\beta \mathrm{d}T + V_1^\beta \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_1^\beta \tag{5}$$

$$-S_2^\alpha \mathrm{d}T + V_2^\alpha \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_1^\alpha}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_1^\alpha = -S_2^\beta \mathrm{d}T + V_2^\beta \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_1^\beta \tag{6}$$

(5) 式、(6)式也可以 Gibbs－Duhum 公式直接写出,此处主要是为了介绍微元法。

根据偏摩尔量(此处即化学势)微商相关性公式

$$x_1^\alpha \left(\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_1^\alpha}\right)_{T,p} + x_2^\alpha \left(\frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_1^\alpha}\right)_{T,p} = 0 \tag{7}$$

$$x_1^\beta \left(\frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{T,p} + x_2^\beta \left(\frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{T,p} = 0 \tag{8}$$

可得

$$\left(\frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_1^\alpha}\right)_{T,p} = -\frac{x_1^\alpha}{x_2^\alpha}\left(\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_1^\alpha}\right)_{T,p} \tag{9}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{T,p} = -\frac{x_1^\beta}{x_2^\beta}\left(\frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{T,p} \tag{10}$$

将(9)式、(10)式代入(6)式,可得

$$\begin{aligned} &-S_2^\alpha \mathrm{d}T + V_2^\alpha \mathrm{d}p - \frac{x_1^\alpha}{x_2^\alpha}\left(\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_1^\alpha}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_1^\alpha \\ &= -S_2^\beta \mathrm{d}T + V_2^\beta \mathrm{d}p - \frac{x_1^\beta}{x_2^\beta}\left(\frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_1^\beta \end{aligned} \tag{11}$$

(11) 式乘以 x_2^α/x_1^α,得到

$$\frac{x_2^\alpha}{x_1^\alpha}[(S_2^\beta - S_2^\alpha)\mathrm{d}T + (V_2^\alpha - V_2^\beta)\mathrm{d}p] - \left(\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_1^\alpha}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_1^\alpha + \frac{x_2^\alpha x_1^\beta}{x_1^\alpha x_2^\beta}\left(\frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_1^\beta = 0 \tag{12}$$

将(5)式改写为

$$(S_1^\beta - S_1^\alpha)\mathrm{d}T + (V_1^\alpha - V_1^\beta)\mathrm{d}p + \left(\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_1^\alpha}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_1^\alpha = \left(\frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{T,p} \mathrm{d}x_1^\beta \tag{5'}$$

(12) 式加(5′)式,消去$(\partial\mu_1^\alpha/\partial x_1^\alpha)_{T,p}\mathrm{d}x_1^\alpha$,得到

$$\left[\frac{x_2^\alpha}{x_1^\alpha}(S_2^\beta - S_2^\alpha) + (S_1^\beta - S_1^\alpha)\right]\mathrm{d}T + \left[\frac{x_2^\alpha}{x_1^\alpha}(V_2^\alpha - V_2^\beta) + (V_1^\alpha - V_1^\beta)\right]\mathrm{d}p$$

$$= \left[\left(\frac{\partial\mu_1^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{T,p} - \frac{x_2^\alpha x_1^\beta}{x_1^\alpha x_2^\beta}\left(\frac{\partial\mu_1^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{T,p}\right]\mathrm{d}x_1^\beta \tag{13}$$

将(13)式乘以 $x_1^\alpha x_2^\beta$,并整理可得

$$(x_2^\beta - x_2^\alpha)\left(\frac{\partial\mu_1^\beta}{\partial x_1^\beta}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_1^\beta$$

$$= x_2^\beta\{x_1^\alpha(S_1^\beta - S_1^\alpha) + x_2^\alpha(S_2^\beta - S_2^\alpha)\}\mathrm{d}T + x_2^\beta\{x_1^\alpha(V_1^\alpha - V_1^\beta) + x_2^\alpha(V_2^\alpha - V_2^\beta)\}\mathrm{d}p \tag{6.4.2}$$

依据推导式(6.4.2)同样的方法,可以推得

$$(x_2^\beta - x_2^\alpha)\left(\frac{\partial\mu_1^\alpha}{\partial x_1^\alpha}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_1^\alpha$$

$$= x_2^\alpha\{x_1^\beta(S_1^\beta - S_1^\alpha) + x_2^\beta(S_2^\beta - S_2^\alpha)\}\mathrm{d}T + x_2^\alpha\{x_1^\beta(V_1^\alpha - V_1^\beta) + x_2^\beta(V_2^\alpha - V_2^\beta)\}\mathrm{d}p \tag{6.4.3}$$

对于非理想体系,以 a_1、a_2 或 f_1、f_2 代替上述公式中的 x_1、x_2,即得非理想体系的公式。

式(6.4.2)和式(6.4.3)是二组分体系两相间无任何限制(如没半透膜、绝热壁、……)的相平衡规律的普遍公式,它与纯物质两相平衡的 Clapeyron 方程相仿,适用于任意二组分体系的两相平衡,可在具体的平衡中应用和简化。

式(6.4.2)和式(6.4.3)也是二组分相图中两相平衡曲线的规律的解析式。

§6.5 二组分体系气液相平衡热力学

气液相平衡体系是十分重要的体系,是科研及工业生产中物质分离提纯的重要方法之一,精馏、蒸馏就是以气液相平衡规律为理论基础的。

6.5.1 Коновалов－Gibbs 定律

Коновалов 从实验上、Gibbs 从热力学理论上得到二组分体系气液相平衡的如下重要规律:

(一)“在二组分体系中,蒸气中富集的总是能降低溶液沸点,也就是能升高溶液总蒸气压的组分。”蒸气中富集是指该组分在气相中的相对含量大于液相中

的相对含量。

(二)"恒沸点时,气相与液相的组成相同。"

(三)"气相线与液相线是同升降的",即沸点随气相与液相组成的变化率是同号的。

以上热力学规律可由§6.4节中二组分体系二相平衡的热力学普通公式予以证明。为使书写简明,令 α 代表液相(l),β 表示气相(g),并且 x_1^{α} 用 x_1 表示,x_1^{β} 用 y_1 表示,根据式(6.4.2)及式(6.4.3),在压力一定条件下可得到:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_p=\frac{(y_2-x_2)\left(\frac{\partial \mu_1^{l}}{\partial x_1}\right)_{T,p}}{x_2\{y_1(S_1^{g}-S_1^{l})+y_2(S_2^{g}-S_2^{l})\}} \tag{6.5.1}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y_1}\right)_p=\frac{(y_2-x_2)\left(\frac{\partial \mu_1^{g}}{\partial y_1}\right)_{T,p}}{y_2\{x_1(S_1^{g}-S_1^{l})+x_2(S_2^{g}-S_2^{l})\}} \tag{6.5.2}$$

根据以上二式,不难证明 Коноволов - Gibbs 规律的正确性。

由于同种物质 $S_{\mathrm{m}}^{g}>S_{\mathrm{m}}^{l}$,且根据平衡稳定性条件,

$$\left(\frac{\partial \mu_2^{l}}{\partial x_2}\right)_{T,p}>0, \qquad \left(\frac{\partial \mu_2^{g}}{\partial y_2}\right)_{T,p}>0$$

因此,式(6.5.1)与式(6.5.2)中等式右方除(y_2-x_2)外均为正数,即$(\partial T/\partial x_1)_{T,p}$及$(\partial T/\partial y_1)_{T,p}$与$(y_2-x_2)$同号。

令$(\partial T/\partial x_1)_{T,p}<0$,即随组分1在液相中浓度增加,平衡相变点(即沸点)降低时,必有$(y_2-x_2)<0$,即 $x_2>y_2$,或 $x_1<y_1$,说明组分1是在蒸气中富集的那个组分,这就是定律中之(一)的结论,这是分馏的理论及实践基础。

如果 $x_2>y_2$,根据式(6.5.2)则$(\partial T/\partial y_2)_p<0$,说明在 $T-x_2$ 及 $T-y_2$ 的相图上,液相线与气相线是同升降的,不可能出现气相线上升而液相线下降,在构作相图时必须遵守此规律。

当$(\partial T/\partial x_1)_p=0$,则 $y_2=x_2$,从而$(\partial T/\partial y_1)_p=0$,即 $T-x$ 相图中气相线与液相线在恒沸点(气液相组成相同时的平衡温度)二曲线相切、斜率相等,这是定律中之(二)所总结的规律。

不难证明,当 $\mathrm{d}T=0$,即温度一定时,还可研究$(\partial p/\partial x_2)_T$、$(\partial p/\partial y_2)_T$之规律,在作 $p-x$(T 一定)的相图时,同样应服从式(6.4.2)及式(6.4.3)之规律。

6.5.2 沸点的升高与降低规律

当液体与它们的蒸气达到两相平衡而蒸气压等于外压时的温度称为液体的沸点,这里的液体可以是纯物质、混合物及溶液。现讨论溶液沸点变化的规律。

设相平衡方程式为

$$B(T,p,l,x_1)=B(T,p,g,y_1)$$

根据 $(\partial\mu_1^l/\partial x_1)_{T,p}=RT(\partial\ln x_1/\partial x_1)_{T,p}$，$(\partial\mu_1^g/\partial y_1)_{T,p}=RT(\partial\ln y_1/\partial y_1)_{T,p}$ 及 $\Delta_l^g S_m=\Delta_l^g H_m/T$，代入式(6.5.1)及式(6.5.2)，可得

$$(y_2-x_2)RT\ \mathrm{d}\ln x_1=[x_2y_1(\Delta_l^g H_{m,1}/T)+y_2x_2(\Delta_l^g H_{m,2}/T)]\mathrm{d}T \quad (1)$$

$$(y_2-x_2)RT\ \mathrm{d}\ln y_1=[y_2x_1(\Delta_l^g H_{m,1}/T)+y_2x_2(\Delta_l^g H_{m,2}/T)]\mathrm{d}T \quad (2)$$

两式相减，并利用 $x_1=1$，$y_1=1$ 时 $T=T_b$，积分可得

$$\ln\frac{x_1}{y_1}=\frac{\Delta_l^g H_{m,1}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_b}\right) \quad (6.5.3)$$

这就是二组分气液平衡热力学普通方程，以下分几种情况讨论。

一、当溶质蒸气压在所研究的温度范围、与溶剂比微不足道时，即 $x_1\neq1$、但 $y_1=1$，则式(6.5.3)可化为

$$\ln x_1=\frac{\Delta_l^g H_m}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_b}\right) \quad (6.5.4)$$

由于 $\ln x_1<0$，故 $T>T_b$，沸点升高了，这种情况即一般总结的沸点升高定律："在一定外压下，当非挥发性溶质溶于溶剂后，其沸点比纯溶剂高。"

[思考：试根据化学势随温度变化的性质定性讨论沸点升高定律]

在稀溶液时，对式(6.5.4)进行近似处理，$\ln x_1=\ln(1-x_2)\approx -x_2$，$TT_b\approx T_b^2$，$T-T_b=\Delta T$，且 $\Delta_l^g H_{m,1}=\Delta_l^g H_{m,1}^*$，则得

$$\Delta T=\frac{RT_b^2}{\Delta_l^g H_{m,1}^*}x_2=\frac{RT_b^2 M_1}{\Delta_l^g H_{m,1}^*}m_2$$

令 $K_b=RT_b^2 M_1/\Delta_l^g H_{m,1}^*$，则

$$\Delta T=K_b m_2 \quad (6.5.5)$$

式中 m_2 为溶质的质量摩尔浓度，K_b 为沸点升高常数，溶剂一定，该溶剂之 K_b 值就一定，因其关联的全部是溶剂的属性：沸点、摩尔汽化焓及摩尔质量，而与溶质的种类无关，沸点的升高只与溶质的浓度(质点数量)有关，称之为依数性。

K_b 值可直接由溶剂的有关物理性质 T_b、$\Delta_l^g H_m^*$ 及 M_1 来计算，也可由实验测定，只要测不同 m_2 时之 ΔT，作 $\Delta T/m_2-m_2$ 图，外推至 $m_2=0$ 的 $\Delta T/m_2$ 值即为 K_b 值，常用溶剂的 K_b 值列于表 6.7.1(见后面)。

式(6.5.5)只有在理想稀溶液、$\Delta_l^g H_m^*$ 为常数及溶剂分子在气液两相分子形态相同时才成立。

沸点升高定律的一个直接应用是测定溶质的相对摩尔质量，由于 $m_2=$

$W_2/(M_2W_1)$，代入式(6.5.5)可得

$$M_2 = K_b W_2/(W_1 \Delta T) \quad (6.5.6)$$

式中的 W_1、W_2 分别为溶液中溶剂及溶质的质量。

二、当 $x_1 \approx 1$，$y_1 \neq 1$ 时，即气相充以惰性气体、为混合气相，根据式(6.5.3)，$T < T_b$，沸点降低了，水蒸气蒸馏即是根据此原理设计的。

三、当 $x_1 \neq 1$，$y_1 \neq 1$，但 $x_1 < y_1$ 或 $x_2 > y_2$，此时，组分 2 较组分 1 难挥发，根据式(6.5.3)，$\ln(x_1/y_1) < 0$，$T > T_b$，即沸点升高了。反之，若 $x_1 > y_1$，组分 1 难挥发，根据式(6.5.3)，$\ln(x_1/y_1) > 0$，$T < T_b$，沸点就降低了。

以上这些规律在讨论二组分气液平衡相图时具有指导作用。

6.5.3 二组分体系气液平衡相图

二组分 pVT 体系，$K=2$，故相律具体化为

$$f = K - \Phi + 2 = 4 - \Phi \quad (6.5.7)$$

因此，体系的最大相数($f=0$)$\Phi_{max}=4$，即四相共存。由于体系至少有一相，因此自由度最大为 3($f_{max}=3$)。用几何图形来表示二组分体系的平衡状态，需用三维空间的图形，即以 T、p、x 为坐标轴的立体相图，这样很不方便，为此采用在三维空间中取其一截面的方法。在 p 轴上取截面，即得压力一定时的温度－组成图($T-x$ 图)；在温度轴上取截面，即得温度一定时的压力－组成图($p-x$ 图)；若在浓度轴上取截面，可得定组成时之温度－压力图，后者应用很少，而应用最多的是 $T-x$ 图。

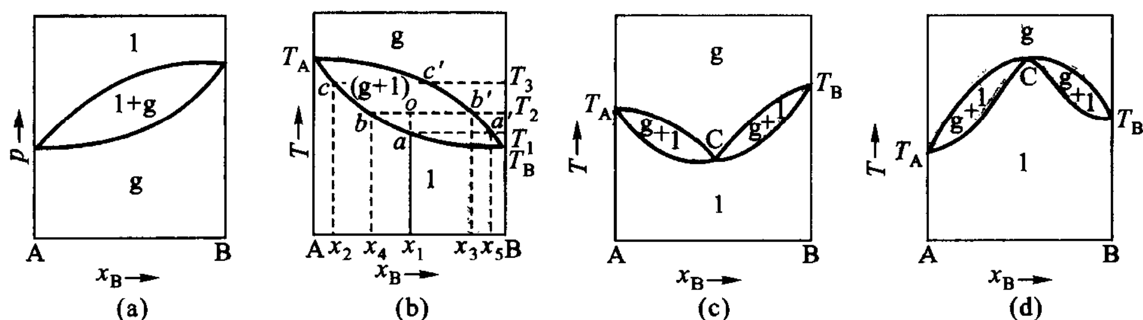


图 6.5.1 完全互溶二组分体系气液平衡相图

(a)$p-x$ 图，(b)第一类 $T-x$ 图，(c)第二类 $T-x$ 图，(d)第三类 $T-x$ 图

对于二组分气液平衡相图，由于气相只能是一相，若溶液是完全互溶的液相，则体系最多是二相，其相图的结构和类型如图 6.5.1。以 $T-x_2$ 相图为例，该相图通过在定压下测定不同温度下的气相及液相的组成，并分别作于图中，液

相温度组成线称为液相线(abc 亦称沸点线),气相组成温度线为气相线($a'b'c'$ 也称露点线),这两条线将相图分割三部分:液相区、气相区及气液两相共存区,显然,相区是交错分布的。

图中的液相线及气相线与式(6.5.3)及式(6.5.4)的热力学关系相一致,曲线的每一点的切线的斜率为$(\partial T/\partial x_2)_p$ 及$(\partial T/\partial y_2)_p$。由于 $T_A > T_B$,故组分B是易挥发的,根据 Коноволов－Gibbs 定律,同一温度下组分 B 的气相组成总是大于液相组成,即气相线在液相线之右侧,而且气相线与液相线是同升降的,可以说明相图所表达的规律与热力学关系式所表达的规律是一致的,是同一规律的不同科学语言,不过相图更简洁。

关于二相区,任取一点 o,表明体系的状态为 $p^\ominus$、T_2,$x_B = x_1$,x_1 代表体系的总组成,称为物系点。实际上,o 点时的气相及液相组成分别为与 b'、b 所对应的 x_3 和 x_4,代表了每个相的组成,因此代表每个相状态的点称为相点。如与物系点 o 相对应的气相点为b'点($p^\ominus$,T_2,$x_B = x_3$),液相点为 b 点($p^\ominus$,T_2,$x_B = x_4$),bob'线称为结线。简而言之,任何二相区与物系点相对应的相点应通过结线从两相区的边界上找。

二相区中任一物系点可通过杠杆规则计算出二相的物质的量之比,令各点的物质的量分别为 n_b、n_o 和 n'_b。

总质量守恒　　$n_b + n'_b = n_o$,$n_b/n_o + n'_b/n_o = 1$

组分 B 质量守恒　　$n_b x_4 + n'_b x_3 = n_o x_1$,$n_b x_4/n_o + n_b x_3/n_o = x_1$

解联立方程可得

$$\frac{n'_b}{n_o} = \frac{x_1 - x_4}{x_3 - x_4} = \frac{ob}{bb'}$$

$$\frac{n_b}{n_o} = \frac{x_3 - x_1}{x_3 - x_4} = \frac{b'o}{bb'}$$

或者

$$\frac{n'_b}{n_b} = \frac{x_1 - x_4}{x_3 - x_4} = \frac{ob}{b'o} \tag{6.5.8}$$

式(6.5.8)表明:气相物质的量 n'_b与液相物质的量 n_b 之比等于以 o 点(物系点)为支点的两线段长度 ob 与 $b'o$ 之比。由于与力学中的杠杆原理相似,故也称之为杠杆原理,对任何二相区都适用。

气液平衡相图存在如图 6.5.1 中(c)、(d)两类,其共同的特点是液相线与气相线有一个共同的最低(或最高)点 C,即气相与液相组成相同,只要二相共存,组成始终不变,故称为恒沸混合物。该点相应的沸点称为最低(或最高)恒沸点,因此这类相图可当成由图 6.5.1(b)的基本气液相图组合而成。每一部分都如图 6.5.1(b)所具备的基本内容。

恒沸点两相组成相同,但不能用式(3.6.1)$f = 3 - \Phi$,因为实际上 $f = 0$,T、

p、x_B 均不能任意改变，这是因为在推导相律时没有将两相组成相同的限制条件包括在内，故应比 Gibbs 相律增加一个限制条件，即 $f^* = 2 - \Phi + 1 - 1 = 2 - \Phi$，$\Phi = 2$ 时 $f^* = 0$。有人建议按 $K = 1$ 处理，因为只有纯物质才具有气液二相组成相同的性质，然而恒沸物的组成能随体系压力而变。

6.5.4 分馏原理

两个沸点不同、完全互溶的液体组成混合物时，根据气液平衡的 Коновалов－Gibbs 定律中关于"蒸气中富集的总是能降低溶液沸点，升高溶液蒸气压的组分"而将溶液中两个组分分离，其原理和装置示意图 6.5.2 如下：

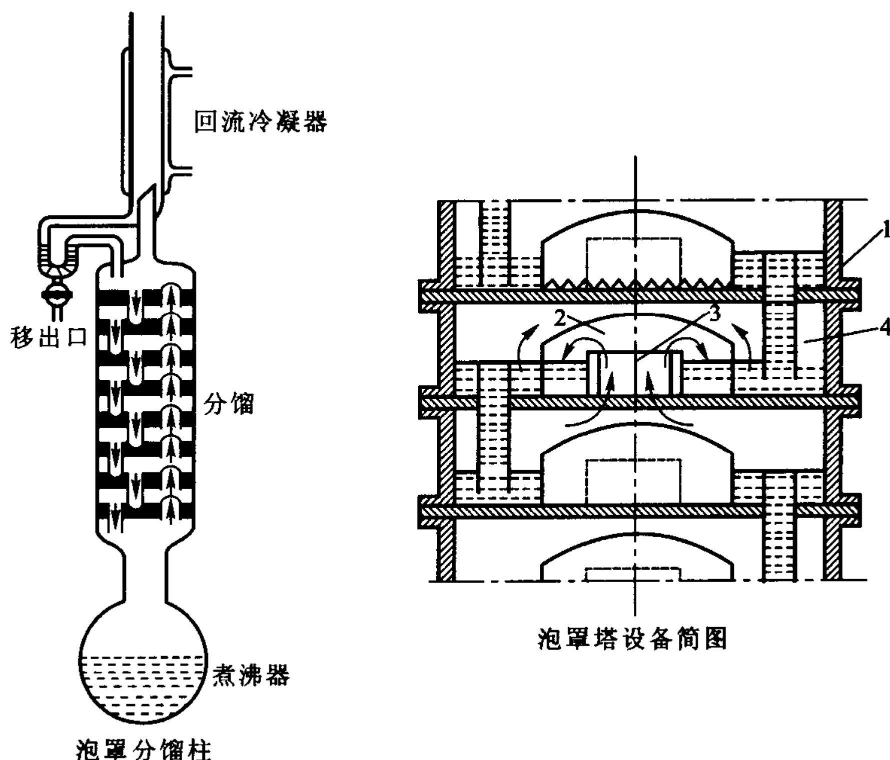


图 6.5.2 分馏柱示意图

1—塔板，2—泡罩，3—蒸气通道，4—道流管

如图 6.5.1(b)，置于煮沸器中之溶液含 B(易挥发的低沸点组分) $x_B = x_1$，升温至 T_1 开始沸腾，按杠杆原理蒸气量很小，至 T_2 时蒸气上升进入蒸馏柱，由于温度低于 T_2，蒸气冷凝于第一个塔板，此时 $x_1 < x_B = x_3$，使 B 初步得到富集，由于蒸气冷凝放出的热量使第一塔板上的液体升温，蒸气的浓度为 $x_B > x_3$，至第二塔板时部分冷凝为液体，在塔板上冷凝的蒸气成液体向下流，蒸发的气体向上升，充分接触，冷凝过程释放的热量使塔板上液体中易挥发的组分汽化升入上

一层塔板，流到下一层塔板的液体沸点高的组分 A 得以富集，经过多层塔板后可将 A、B 分离提纯。

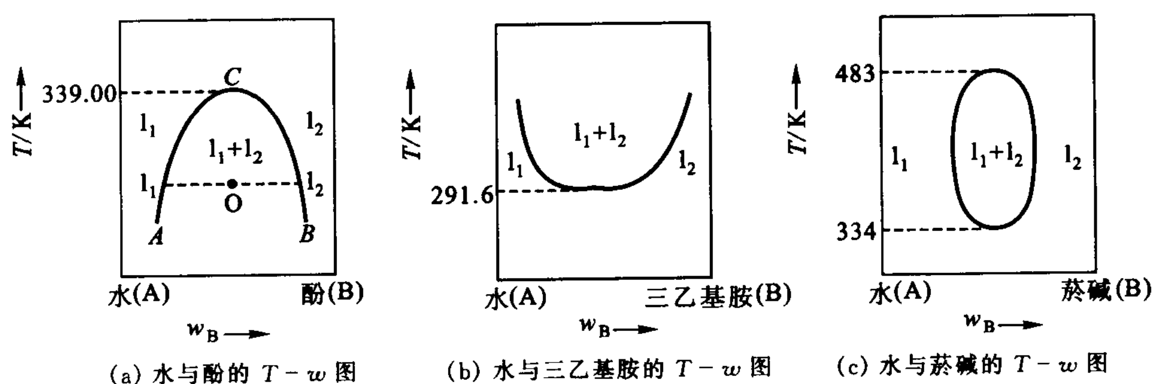
应指出，具有恒沸混合物的体系不能用此法同时得到纯 A 和纯 B，只能得到纯 A(或纯 B)与恒沸混合物，如乙醇水溶液在 $p^{\ominus}$ 时只能得到 95.57%（质量分数）的乙醇溶液。要得到无水乙醇应采用其它方法，如加 CaO 后再蒸馏或用三组分体系的方法，最近提出采用超临界流体萃取的方法。

目前，工业上已广泛采用分馏原理进行分离提纯，化工厂、炼油厂内精馏是常用设备，而塔板的种类也有多种，效率越来越高。

§6.6　液液相平衡体系热力学

6.6.1　部分互溶体系液液平衡相图

当两种液体性质有差异而发生部分互溶（分层）现象，也就是一种液体在另一种液体中有一定的溶解度，典型的相图列于图 6.6.1。



(a) 水与酚的 $T-w$ 图　　(b) 水与三乙基胺的 $T-w$ 图　　(c) 水与菸碱的 $T-w$ 图

图 6.6.1　部分互溶液液平衡相图

以水与酚的相图为例，其相图有二个相区：ACB 线外为单相区，根据 $f^*=3-\Phi=2$，即温度及浓度在相区范围内可变化而不产生新相和消失旧相；ACB 线内是二相区，根据 $f^*=3-\Phi=1$，温度和浓度（溶解度）只有一个独立变量，一定的温度下有确定的溶解度，其中 AC 为酚在水中的溶解度曲线，而 BC 是水在酚中的溶解度曲线。在二相区内，O 点为物系点，l_1 和 l_2 为相点，二相物质的量之比服从杠杆原理。随着温度的升高，二液体互溶度升高，溶解度曲线向中间靠拢，至 $T_c=339.00$ K，汇合于 C 点。互溶度相等时的温度称为高临界溶解温度，高于 T_c，两液体以任意比例互溶，其它如苯胺－水、苯胺－环己烷等属此类

相图体系。

水与三乙基胺的相图在原理上就如倒置的水与苯酚相图，不过是低临界溶解温度，$T_c = 291.6$ K，而水与菸碱的相图原理上就如以上二个相图组合而成，存在高与低二个临界溶解温度。以上各相图中相区也是交错分布的。

关于相图的组合，水和菸碱是同类液液相图之组合，还有不同类相图之组合，如图 6.6.2。水和正丁醇的相图可看成具有低共沸物的气液相图与部分互溶的液液相图之组合，如图 6.6.2 中之(a)图；当降低体系压力，溶液沸点降低，气液相图下压，最后汇合为(b)图。因此，看似复杂的相图其实仍是由基本相图组合而成，根据对基本相图的透彻的了解就不难分析复杂相图。

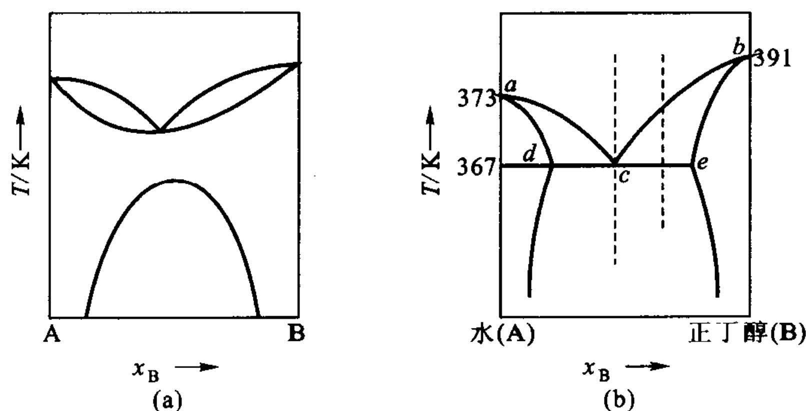


图 6.6.2　水－正丁醇相图

练习　请对水和正丁醇相图进行如下分析：

(1) 根据相区分布的交错规则分析各相区的相数和相态；

(2) 说明沿图中虚线冷却时状态所发生的变化情况以步冷曲线表示；

(3) 指出相图中自由度为零的点和线。

[提示：二组分相图中的垂直线，即纯水和纯正丁醇，这是单组分体系]

6.6.2　渗透现象与 van′t Hoff 渗透压公式

渗透现象是自然界的普遍现象，渗透压是溶液的一个重要性质，在化学、生物学及工业生产中有重要意义。

渗透压的产生来源于半透膜，如火胶棉、羊皮纸、细胞膜等，图 6.6.3(a)为示意图，半透膜 ab 为只允许溶剂分子透过，不允许溶质分子透过，半透膜两侧分别为纯溶剂和溶液。初始时，膜两边液面持平，但同温同压下纯溶剂的化学势 $\mu_A^*(T,p)$ 大于溶液侧溶剂的化学势，即

$$\mu_A^*(T,p) > \mu_A(T,p,x_A) = \mu_A^*(T,p) + RT\ln a_A$$

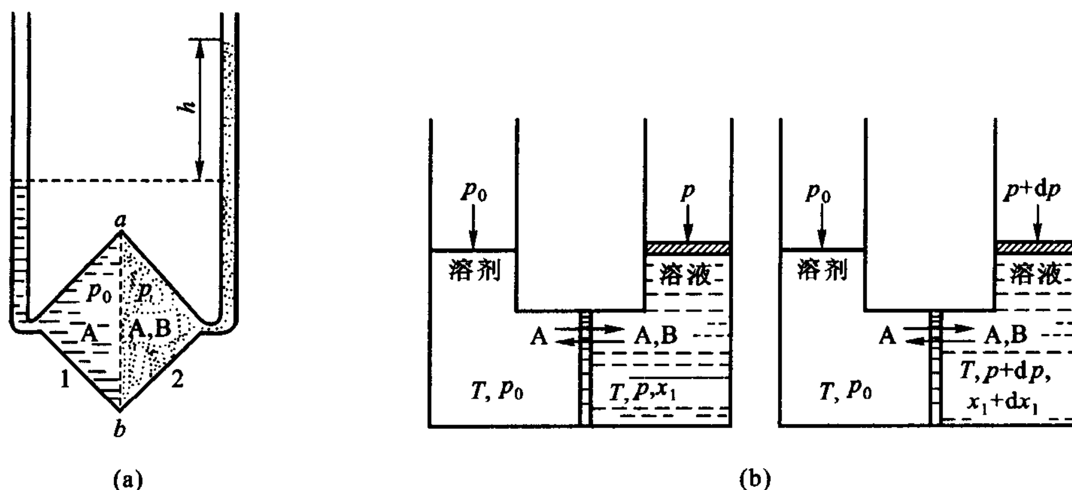


图 6.6.3　渗透平衡

(a) 渗透压示意图,(b) 渗透压与浓度关系的示意图

溶剂分子由纯溶剂一方(左侧)向右侧溶液中扩散,达到平衡时,左侧液面下降,右侧液面上升,造成压差。由于$(\partial\mu/\partial p)_T>0$,左侧 μ_A 随压力降低面降低,右侧随压力升高 μ_A 增大,使 μ_A 由不等达到相等,处于平衡态,液面高度差 h 即为渗透压,$p-p^*=\Pi$。故渗透压是恒温下,为阻止溶剂向溶液渗透而对溶液额外加的压力。

由于整个体系压力不等,体系中存在阻碍力平衡的半透膜,因此不能应用§6.4 节中二组分相平衡热力学普遍方程,现介绍微元法,推导渗透压公式。

微元法　根据相律 $f=K-\Phi+n$,由于有半透膜,$n=3$, $K=2$, $\Phi=2$,故 $f=3$,若温度不变,则 $f^*=2$,即 p、x_1 为独立变量,根据图 6.6.3(b)及相平衡条件,可得

原相平衡时　　$\mu_1^*(T,p_0)=\mu_1(T,p,x_1)$

新相平衡时　　$\mu_1^*(T,p_0)=\mu_1(T,p+\mathrm{d}p,x_1+\mathrm{d}x_1)$

二式相减　　$$\mathrm{d}\mu_1(T,p,x_1)=0 \tag{1}$$

全微分　　$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_{T,x_1}\mathrm{d}p+\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial a_1}\right)_{T,p}\mathrm{d}a_1=0 \tag{2}$$

根据　　$\mu_1(T,p,x_1)=\mu_1^*(T,p)+RT\ln a_1$

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_{T,x_1}=\left(\frac{\partial\mu_1^{*1}}{\partial p}\right)=V_1^{*1} \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial a_1}\right)_{T,p}=RT\left(\frac{\partial\ln a_1}{\partial a_1}\right)_{T,p} \tag{4}$$

(3)式、(4)式代入(2)式,可得

$$V_1^{*1}\mathrm{d}p = -RT\mathrm{d}\ln a_1 \tag{5}$$

积分(5)式

$$\int_p^{p_0} V_1^{*1}\mathrm{d}p = -RT\int_{a_1=1}^{a_1} \mathrm{d}\ln a_1 \tag{6}$$

由于压力变化不大时,凝聚体的摩尔体积 V_1^* 可当作常数,即得

$$V_1^{*1}(p-p_0) = \Pi V_1^{*1} = -RT\ln a_1 \qquad (\Pi = p - p_0) \tag{6.6.1}$$

此即渗透压公式。[练习:请用平衡法推导式(6.6.1)]

若为理想稀溶液,$a_1 = x_1$,$\ln x_1 = \ln(1-x_2) \approx -x_2 \approx -\frac{n_2}{n_1}$,且 $n_1 V_1^{*1} \approx V$(溶液总体积),则式(6.6.1)可转化为

$$\Pi V = n_2 RT \quad 或 \qquad \Pi = cRT \tag{6.6.2}$$

式(6.6.2)即 van't Hoff 稀溶液渗透压公式,式中 c 为溶质物质的量浓度,$c = n_2/V$,将 $c = n_2/V = m_2/(M_2 V)$代入式(6.6.2),可得

$$M_2 = RTm_2/(\Pi V) \tag{6.6.3}$$

这是用渗透压法测定摩尔质量的计算公式,是依数性中测定摩尔质量最准的方法。

渗透压也是溶液的一种依数性,这在式(6.6.2)可以看得很清楚,溶液的渗透压取决于溶质的数量,而不论是何种溶质。

如果在溶液一侧施加比渗透压更大的压力,则溶剂分子会从溶液一侧通过半透膜渗入纯溶剂一侧,这就是反渗透。渗透与反渗透有着广泛的应用,人体肾功能即反渗透作用,因为血液中的糖分远高于尿液中,但人体的肾通过作反渗透功而阻碍血中糖分排入尿中,肾功能不健全者会造成尿中血糖过高。利用反渗透原理可以使海水淡化,也可以代替一般的离心分离和加热浓缩等工艺,以使产品不致受热分解,这里的关键是要制备合格的、性能优良的半透膜。随着高分子合成技术的发展,适应特殊需要的半透膜如能解决,渗透技术将会得到更广泛的应用。

§6.7 固液相平衡热力学

固液相平衡体系是相平衡中极为重要的一部分,因为大多数无机盐、金属氧化物构成的体系的熔点和沸点都比较高,气相几乎可忽略不计,结晶和溶解是冶金、化工、材料工业中无处不在的最普遍的现象。尽管忽略了气相、研究时压力

也恒定,但液相与固相分别存在完全互溶、部分互溶和完全不互溶等情况,加上还存在固相、液相反应,使固液相平衡要比气液、液液相平衡复杂得多,但是任何复杂的相图也仍是由基本相图组合而成。

6.7.1　凝固点降低与升高

纯溶剂溶解了溶质,凝固点会比纯溶剂低这种现象早就被人们利用,如下雪后马路上洒上盐后使雪更易融化,汽车水箱中加上防冻液,即使在很低温度也不致使水箱及管路冻裂。在大量实验基础上曾提出了凝固点降低定律:"在定压下,当溶质加人到溶剂中时,只要溶质与溶剂不形成固溶体,在某一浓度范围内,溶液的凝固点必然降低,而且溶质浓度越大,凝固点降低越低。"

对于析出纯溶剂固体时凝固点一定降低,这是由熵效应所决定,必须通过降低平衡温度调节化学势使在新的平衡条件下相等。

但是要注意,在与溶液成平衡时,如为纯溶剂固体,则凝固点降低,但若生成固溶体,则凝固点未必降低,还有升高的情况。

二组分体系($K=2$)、二相共存(s,l,$\Phi=2$),在压力一定时,则 $f^*=1$,即温度(T)和浓度(x_1)只有一个可独立改变。在相平衡时,可通过微元法及平衡法进行推导。为使推导简化,假设为理想溶液(若为非理想溶液,只需用活度代替浓度),且固液二相均为溶液。

设 α 相为固相(s),β 相为液相(l),根据式(6.4.2)及式(6.4.3),可得

$$(x_2^{\mathrm{l}}-x_2^{\mathrm{s}})\left(\frac{\partial\mu_1^{\mathrm{s}}}{\partial x_1^{\mathrm{s}}}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_1^{\mathrm{s}}=x_2^{\mathrm{s}}\{x_1^{\mathrm{l}}(S_1^{\mathrm{l}}-S_1^{\mathrm{s}})+x_2^{\mathrm{l}}(S_2^{\mathrm{l}}-S_2^{\mathrm{s}})\}\mathrm{d}T \tag{1}$$

$$(x_2^{\mathrm{l}}-x_2^{\mathrm{s}})\left(\frac{\partial\mu_1^{\mathrm{l}}}{\partial x_1^{\mathrm{l}}}\right)_{T,p}\mathrm{d}x_1^{\mathrm{l}}=x_2^{\mathrm{l}}\{x_1^{\mathrm{s}}(S_1^{\mathrm{l}}-S_1^{\mathrm{s}})+x_2^{\mathrm{s}}(S_2^{\mathrm{l}}-S_2^{\mathrm{s}})\}\mathrm{d}T \tag{2}$$

以 $\Delta H_{\mathrm{m}}/T=\Delta S_{\mathrm{m}}$ 代入并化简,便得

$$(x_2^{\mathrm{l}}-x_2^{\mathrm{s}})\mathrm{d}\mu_1^{\mathrm{s}}=\left\{x_2^{\mathrm{s}}x_1^{\mathrm{l}}\frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}}H_{\mathrm{m},1}}{T}+x_2^{\mathrm{s}}x_2^{\mathrm{l}}\frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}}H_{\mathrm{m},2}}{T}\right\}\mathrm{d}T \tag{3}$$

$$(x_2^{\mathrm{l}}-x_2^{\mathrm{s}})\mathrm{d}\mu_1^{\mathrm{l}}=\left\{x_2^{\mathrm{l}}x_1^{\mathrm{s}}\frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}}H_{\mathrm{m},1}}{T}+x_2^{\mathrm{l}}x_2^{\mathrm{s}}\frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}}H_{\mathrm{m},2}}{T}\right\}\mathrm{d}T \tag{4}$$

利用化学势等温式,及(3)式和(4)式即得

$$RT\left(\partial\ln\frac{x_1^{\mathrm{s}}}{x_1^{\mathrm{l}}}\right)_{T,p}=\frac{x_2^{\mathrm{s}}x_1^{\mathrm{l}}-x_2^{\mathrm{l}}x_1^{\mathrm{s}}}{x_2^{\mathrm{l}}-x_2^{\mathrm{s}}}\times\frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}}H_{\mathrm{m},1}}{T}\mathrm{d}T \tag{5}$$

由于 $x_2^{\mathrm{s}}x_1^{\mathrm{l}}-x_2^{\mathrm{l}}x_1^{\mathrm{s}}=x_2^{\mathrm{s}}(1-x_2^{\mathrm{l}})-x_2^{\mathrm{l}}(1-x_2^{\mathrm{s}})=x_2^{\mathrm{s}}-x_2^{\mathrm{l}}$,可得

$$\int_{x_1^{\mathrm{l}}=1,x_1^{\mathrm{s}}=1}^{x_1^{\mathrm{l}},x_1^{\mathrm{s}}}\partial\ln\left(\frac{x_1^{\mathrm{s}}}{x_1^{\mathrm{l}}}\right)_{T,p}=\int_{T_{\mathrm{f}}}^{T}-\frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}}H_{\mathrm{m},1}}{RT^2}\mathrm{d}T$$

$$\ln \frac{x_1^{\mathrm{s}}}{x_1^{\mathrm{l}}} = \frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m},1}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathrm{f}}}\right) \tag{6.7.1}$$

根据式(6.7.1)，可分析如下：

当 $x_1^{\mathrm{s}} < x_1^{\mathrm{l}}$ 或 $x_2^{\mathrm{l}} < x_2^{\mathrm{s}}$，即溶剂在固溶体中溶解度小于在液体溶液中时，则 $\ln(x_1^{\mathrm{s}}/x_1^{\mathrm{l}}) < 0$，$T > T_{\mathrm{f}}$，凝固点就升高。

当 $x_1^{\mathrm{s}} > x_1^{\mathrm{l}}$ 或 $x_2^{\mathrm{l}} > x_2^{\mathrm{s}}$，溶剂在固溶体中溶解度大于在液体溶液中时，$\ln(x_1^{\mathrm{s}}/x_1^{\mathrm{l}}) > 0$，$T_{\mathrm{f}} > T$，即凝固点降低。作为特例，$x_1^{\mathrm{s}} = 1$，即纯溶剂固相与溶液呈相平衡。根据式(6.7.1)可得

$$-\ln x_1^{\mathrm{l}} = \frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m},1}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathrm{f}}}\right) \tag{6.7.2}$$

这就是凝固点降低定律的数学表达式。

对于稀溶液，假设为理想溶液，$\ln x_1^{\mathrm{l}} = \ln(1 - x_2^{\mathrm{l}}) \approx -x_2^{\mathrm{l}}$，且 $T_{\mathrm{f}} T \approx T_{\mathrm{f}}^2$，则

$$\Delta T = T_{\mathrm{f}} - T = \frac{R T_{\mathrm{f}}^2}{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m}}^*} x_2 = K_{\mathrm{f}} m_2 \tag{6.7.3}$$

$$K_{\mathrm{f}} = \frac{R T_{\mathrm{f}}^2}{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m}}^*} M_1$$

式中 m_2 为溶质的质量摩尔浓度，K_{f} 为溶剂的摩尔凝固点降低常数，它只与溶剂的性质（凝固点 T_{f}，摩尔溶化焓 $\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m}}^*$ 及摩尔质量 M_1）有关，而与溶质的种类无关，因此这也是依数性。K_{f} 是反映凝固点降低大小的物理量，可通过理论计算，也可通过实验，测定不同 m_2 下的 ΔT，作 $\Delta T/m_2 - m_2$ 图，外推到 $m_2 = 0$ 时之 $\Delta T/m_2$ 值即为 K_{f}，现将常用的溶剂的 K_{f} 及 K_{b} 值列于表 6.7.1。

表 6.7.1 常用的 K_{f} 及 K_{b} 值表

物　质	$K_{\mathrm{f}}/\mathrm{K \cdot kg \cdot mol^{-1}}$	$K_{\mathrm{b}}/\mathrm{K \cdot kg \cdot mol^{-1}}$
乙酸	3.90	3.07
苯	5.12	2.53
樟脑	40	
二硫化碳	3.8	2.37
四氯化碳	30	4.95
萘	6.94	5.8
苯酚	7.27	3.04
水	1.86	0.51

利用凝固点降低的性质也可测定化合物的相对摩尔质量，因为 $m = m_2/(M_2 m_1)$ 代入式(6.7.2)，可得

$$M_2 = K_{\mathrm{f}} W_2 / (W_1 \Delta T) \tag{6.7.4}$$

式中 W_1、W_2 分别为溶剂和溶质的质量。

凝固点降低性质的应用除前面提到的防液冻外，在工业上得到广泛的应用，如制备易熔合金。以铋、铅、锡、镉四种金属组成的易熔合金(保险丝)熔点仅为 343 K，比其中最易熔的锡的熔点(505 K)还低 162 K。又如冶金的造渣过程，由于 SiO_2 熔点很高，调剂造渣材料可降低熔点，除去硫、磷等杂质。由于金属的 K_f 值很高，稍有杂质，熔点降低很大，因此可用来检验金属的纯度。由此可见，凝固点降低性质在指导生产实践及科研中有广泛的作用。

6.7.2 固体溶解度公式

固体在溶剂中的溶解度可以当成纯固体溶质与溶液之固液二相平衡问题，主要包括二个方面：

(1) 恒温下固体纯溶质在液体中的溶解度与压力的关系；

(2) 恒压下固体纯溶质在液体中的溶解度与温度的关系。

处理这类问题与凝固点降低与升高的问题相仿，只需把固态溶剂换成固态纯溶质与饱和溶液成固液平衡。也可用微元法与平衡法推导有关溶解度公式，请读者自行练习，本节采用二组分二相平衡热力学普遍方程来导出相关的公式。

令 α 相为固相，β 相为液相，溶剂为 1，溶质为 2，采用式(6.4.2)，$x_2^s=1$，$x_1^s=0$，温度一定($dT=0$)，则

$$(x_2^l-1)\left(\frac{\partial \mu_1^l}{\partial x_1^l}\right)_{T,p}dx_1^l=x_2^l(V_2^s-V_2^l)dp$$

根据偏微商相关性公式：

$$\left(\frac{\partial \mu_1^l}{\partial x_1^l}\right)_{T,p}=-\frac{x_2^l}{x_1^l}\left(\frac{\partial \mu_2^l}{\partial x_1^l}\right)$$

则
$$(x_2^l-1)\left(\frac{\partial \mu_1^l}{\partial x_1^l}\right)_{T,p}dx_1^l=-x_1^l\left(\frac{-x_2^l}{x_1^l}\right)\frac{\partial \mu_2^l}{\partial x_1^l}dx_1^l=x_2^l d\mu_2^l$$

或
$$x_2^l d\mu_2^l=x_2^l RT d\ln a_2^l=x_2^l\Delta_l^s V_2 dp$$

积分

$$\left(\frac{\partial \ln a_2^l}{\partial p}\right)_T=\frac{-\Delta_s^l V_2}{RT} \tag{6.7.5}$$

这就是固体溶解度与压力的关系。

当 $\Delta_s^l V_1^* > 0$ 时，增压使溶解度减少；

当 $\Delta_s^l V_1^* < 0$ 时，增压使溶解度增大。

以上结论，实际上就是增压对溶解时体积减少的平衡方向移动，这与平衡稳

定性理论是一致的，与 Le Chatlier 原理是一致的，不过压力对固体溶解度的影响极小，一般可不予考虑。

根据同样的方法，在压力一定时，应用式(6.4.2)可得：

$$\ln a_2^{\mathrm{l}} = -\frac{\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m},2}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{\mathrm{f},2}}\right) \tag{6.7.6}$$

溶解度随温度变化公式形式上与凝固点降低公式完全一样，反映了纯固体与溶液的平衡，纯固体为溶剂时就是凝固点降低公式，纯固体为溶质时即溶解度公式。由式(6.7.6)可见，固体溶解度在理想溶液时与溶剂性质无关，其摩尔微分溶解热即摩尔微分熔化焓，因为只有在理想溶液时，$\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m}} = \Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m}}^{*}$。由于 $\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m}} > 0$，故根据式(6.7.6)可知，固体物质的溶解度随温度升高而升高。同时可以证明，对于摩尔熔化熵 $\Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} S_{\mathrm{m}}^{*} = \Delta_{\mathrm{s}}^{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m}}^{*} / T_{\mathrm{f}}$ 相近的固体，高熔点固体物质的溶解度小于同温下低熔点固体物质的溶解度。

6.7.3 二组分体系固液平衡相图

二组分体系固液相图有较多类型，因为固体与固体间、液体与液体间有完全不互溶、部分互溶和完全互溶三种，造成固液平衡相图较为复杂，但仍可找出其基本相图类型，以下先讨论基本相图，再讨论相图的组合。

一、固相完全不互溶的体系

(1) 相图的绘制，以 Bi－Cd 相图为例，见图 6.7.1。

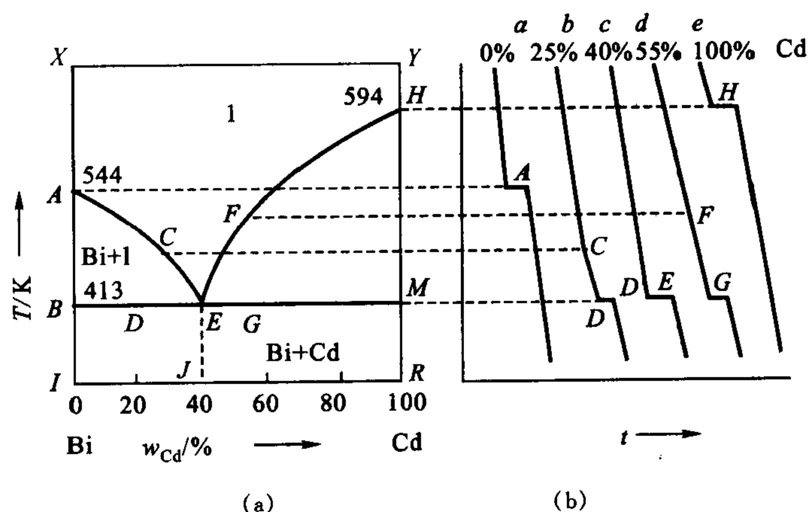


图 6.7.1 Bi－Cd 体系的步冷曲线

绘制相图的实验方法很多，固液相图大多采用热分析方法，即配制不同成分的试样，加热使其熔化为均相溶液，均匀冷却，以温度 T 为纵坐标、时间 t 为横

坐标作图，获得“步冷曲线”。如图 6.7.1(a)，当体系发生相变时，由于热量的放出使降温速率改变，从而出现转折点(如 C、F 点)和水平部分，以步冷曲线 b 为例，在 C 点以上是溶液的冷却过程，温度随时间变化是均匀的，冷却到 C 点，开始析出纯固体 Bi，放出凝固热，冷却速率变慢($\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ 变小)，体系出现二相，Bi(s)的析出使溶液组成发生改变是渐进的过程，在相图上溶液组成沿 AE 曲线变化。根据相律，$f^* = 2-2+1=1$，即温度可变，组成决定熔点，因此拐点是自由度为 1 的二相共存点，曲线 ACE 是与凝固点降低(或溶解度)方程(6.7.1)或式(6.7.6)相吻合的。

步冷曲线之平台 DD'($\mathrm{d}T/\mathrm{d}t=0$)表明是温度不变的相区，即 $f^* = 0$，此时 $\Phi=3$，在原来 C 点的基础上又新出现了一个相，由于固相完全不互溶，在 Bi(s)和溶液的体系中，新相只能是 Cd(s)，溶液的组成为 E，自由度 $f^* = 0$，即温度与组成均不变，由此可得步冷曲线的水平段是自由度为 0 的三相区，当到达 D'点，溶液相消失，步冷曲线又进入二相区(Bi(s)与 Cd(s))的自由度为 1 的斜线。与水平段相当的是在相图中的三相结线 BEM，属温度与组成不变的三相区。

把各条步冷曲线的拐点及水平段移至 T—x 相图中，连接 AE、HE、BDM 线为 Bi - Cd 相图。

(2) 相图分析：根据相律，等压下，二组分体系应为 $f^* = 3-\Phi$，因此该相图有三类相区构成：

一相区，$f^* = 2$，T、x_{Cd}可任意变化，AEH 以上的溶液；

二相区，$f^* = 1$(T 或 x_{Cd})，$ABEA$、$HEMH$、$BMRIB$ 所包围的面积内；

三相区，$f^* = 0$，BEM 水平线。

其中，二相区的相态和组成总是在相区边界上找。如 $ABEA$ 区，相区的边界为 AE 溶解度曲线(溶液组成)和 AB 段固态的 Bi，三相的组成和相态则是水平结线 BEM 所联结的三相，即 Bi(s)、Cd(s)和具有组成为 E 的溶液(称为低共熔混合物，因熔点最低而得名)，低共熔点 $T_E = 413$ K，$x_E = x_{\mathrm{Cd}} = 0.40$(质量分数)。

值得指出的是，二组分相图中尚有一组分体系，即相图 6.7.1 中的 XI 及 YR 垂直线，根据相律，$f^* = 2-\Phi$，A 点及 H 点是 Bi 和 Cd 的熔点，$\Phi=2$，$f^* = 0$，AI 及 AX 是 Bi 的固相区和液相区，HR 和 HY 是 Cd 的固相区和液相区，$f^* = 1$，即温度可独立改变而不产生新相和消失旧相。

根据以上分析可将相区、相态、相数及自由度列于表 6.7.2，而且以后对每一张相图都应熟练地进行这样的分析。同样，二组分相图中相区的分布也是交错的。

表 6.7.2 Bi－Cd 体系的相区、相态与自由度

相 区	相 态	相 数	自 由 度
AEH 以上	溶液 l	1	$f=2-1+1=2$
AEB 区	Bi(s)＋溶液 l	2	$f=2-2+1=1$
HEM 区	Cd(s)＋溶液 l	2	$f=2-2+1=1$
BIKM 区	Bi(s)＋Cd(s)	2	$f=2-2+1=1$
BEM 线	Bi(s)＋Cd(s)＋溶液 l	3	$f=2-3+1=0$
A 点(Bi 的熔点)	Bi(s)＋Bi(l)	2	$f=1-2+1=0$
H 点(Cd 的熔点)	Cd(s)＋Cd(l)	2	$f=1-2+1=0$
AI 线	Bi(s)	1	$f=1-1+1=1$
AX 线	Bi(l)	1	$f=1-1+1=1$
HK 线	Cd(s)	1	$f=1-1+1=1$
HY 线	Cd(l)	1	$f=1-1+1=1$

(3) 不相合熔点(转熔型)相图分析

Bi－Cd 相图属于低共熔型相图，下面以 $SiO_2-Al_2O_3$ 相图(图 6.7.2)为例介绍固相完全不互溶的另一类相图。SiO_2 的二种晶型为白硅石和鳞石英，Al_2O_3 固态时为刚玉，SiO_2 与 Al_2O_3 在固相生成固定组成的化合物称为莫来石($3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$)。当升温至 $T_s=2083$ K 时，莫来石"熔化"出现液相，但与一般的熔点不同，其固液相成分不一样，莫来石分解为刚玉(固态 Al_2O_3)和组成 *D* 的溶液，此时为三相平衡，$f^*=0$。由于形成的溶液成分与原固相化合物成分不同，称为具

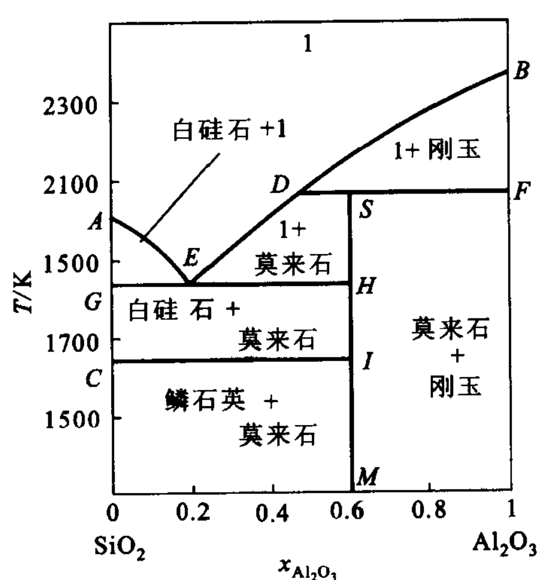


图 6.7.2 $SiO_2-Al_2O_3$ 相图
(*M* 代表 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$)

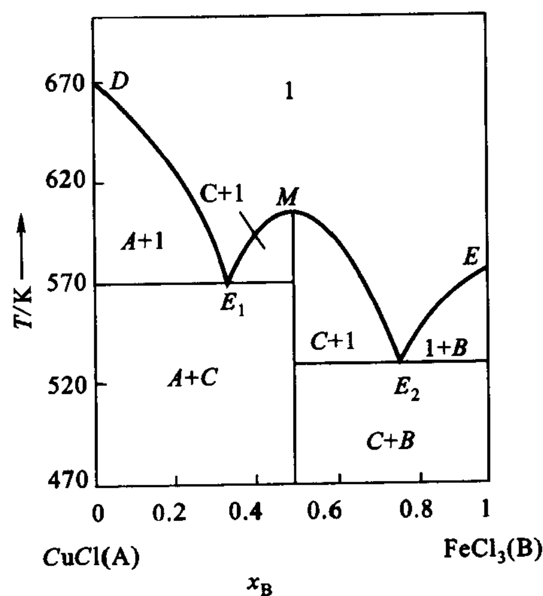
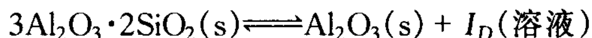


图 6.7.3 $CuCl-FeCl_3$ 相图
(*C* 代表 $CuCl\cdot FeCl_3$)

有不相合熔点的化合物，S 点的温度为“不相合熔点”，其转变称为“转熔反应”。



$$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2(s) \rightleftharpoons Al_2O_3(s) + l_D(\text{溶液})$$

这就是把这类相图称为转熔型相图的原故。

水平结线 DSF 为三相连结线，表示该线范围内的固相当由低于 T_s 升温至 T_s 时，出现三相，其组成为 $l - s_1 - s_2$，即溶液的组成大于或小于二个固相的组成，而低共熔类型的相图，水平结线上的三相为 $s_1 - l - s_2$，即低共熔点时液相组成处于二个固相之间。

(4) 相图之组合

任何复杂的相图可以当成若干个基本相图组合或演变而成，现分别以图 6.7.2 和图 6.7.3 为例分析。

图 6.7.3 为 $CuCl - FeCl_3$ 相图，生成固态化合物 $C(CuFeCl_4)$，该相图可看作 $CuCl - CuFeCl_4$ 与 $CuFeCl_4 - FeCl_3$ 两个低共熔相图组合而成，其中三条垂直线分别是 $CuCl$、$CuFeCl_4$、$FeCl_3$ 的单组分相图，体系自由度 f^* 为 0 的相区则有 5 个，即具有 E_1 和 E_2 二个低共熔混合物组成的二个三相区，和温度处于 T_D、T_M 和 T_E 三个单组分二相区。二组分二相区中各相态的物质的量之比由杠杆原理计算得到。

图 6.7.2 可当成由一个低共熔型和一个转熔型相图组合而成，三条垂直线是单组分体系，自由度为 0 的相区有 GEH、DSF 及 CI 三个三相水平结线，有 Al_2O_3 之熔点 B 及白硅石的熔点 A，还有 C 点是鳞石英和白硅石的晶型转变点。

根据以上分析，请仿照表 6.7.2 练习把图 6.7.2、图 6.7.3 的相区、相态、相数及自由度列出，并从溶液区的若干个点降温作出步冷曲线，在每个转变点标明相的产生和消失。

Al_2O_3 和 SiO_2 是常用的耐火材料，从相图上可看出，含 Al_2O_3 高的高铝砖较含 SiO_2 高的粘土砖耐火度要高。

Al_2O_3 是工业催化剂的载体，稳定而又具有多孔性，可制成比表面为 1～300 m^2/g 的载体。据了解，经结构测定，催化剂载体具有莫来石结构时性能特好。根据相图可选择原料配比及焙烧温度来制备，因此相图在催化剂研制和生产中具有指导作用。

二、固态完全互溶的体系

固态完全互溶是指可形成任意比例的固溶体，相图如图 6.7.4，其结构类同于二组分气液平衡相图，而且图 6.7.5、图 6.7.6 是 Au - Ag 型相图组合而成、具有最低(或高)恒熔点的复杂相图，而且各相区的分布也是交错的。

显然，这里的固相线是凝固点曲线，既有凝固点降低的，也有凝固点升高的，取决于固相及液相的溶解度，其定量规律由式(6.7.4)所决定。

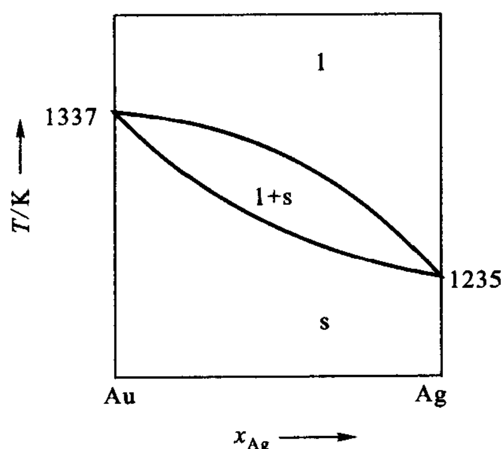


图 6.7.4 Au－Ag 相图

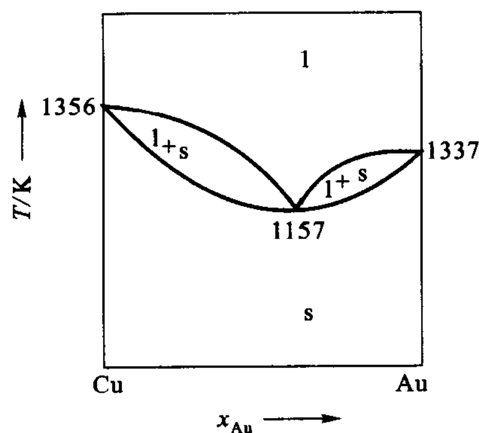


图 6.7.5 Cu－Au 相图

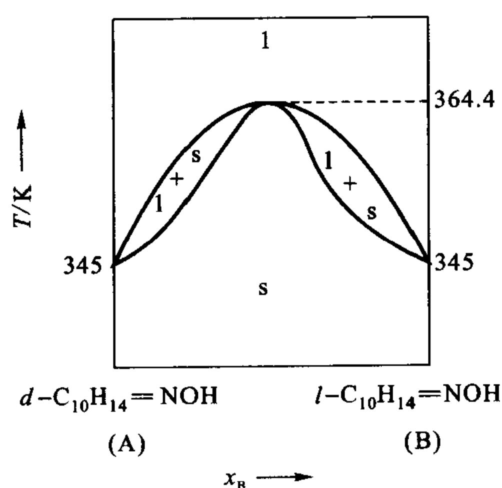


图 6.7.6 d－和 l－香旱芹子油逢酮相图

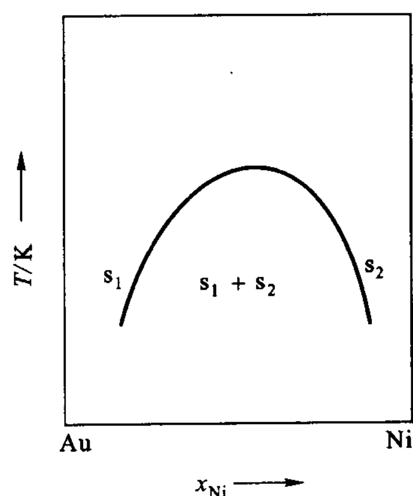


图 6.7.7 Au－Ni 相图

三、固态部分互溶的体系

仿照液液部分互溶平衡相图可了解固固部分互溶的相图，如图 6.7.7，在溶解度曲线外部，Au 和 Ni 可按任意比例互溶，为了区分，把含 Au 较多的标作固溶体 s_1，把含 Ni 较多的标作固溶体 s_2，而溶解度曲线内的任一物系点，按杠杆原理分配为二个固相：s_1 和 s_2。

根据复杂相图由基本相图组成的原理，Pb－Sn 相图可看成高温时具有低共熔点的相图（如图 6.7.5）和低温下具有部分互溶型的相图（如图 6.7.7）经压缩构成，而 Hg－Cd 相图可看成具有完全互溶型的图 6.7.4 型相图与具有部分互溶型的图 6.7.7 型相图经压缩组合而成。于是，可根据相区分布的交错规律及多相区的相态由相边界所决定的原则，不难分析各相区之相态、相数及自由度等。

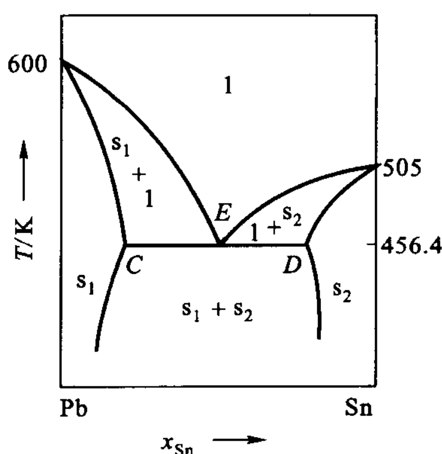


图 6.7.8　Pb－Sn 相图

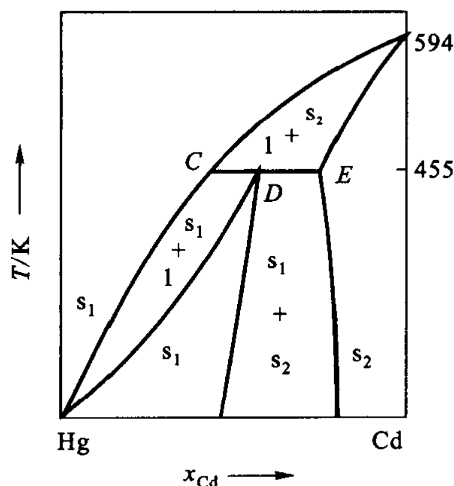


图 6.7.9　Hg－Cd 相图

由于 Pb－Sn 相图属低共熔型，遵守凝固点降低规律，三相区的低共熔物组成介于二个共存的固相中间，简写为 s_1-l-s_2，低共熔点比任何一个纯组分的熔点更低，简写为高－低－高的分布。

而 Hg－Cd 相图属转熔型，属于凝固点升高型的体系，三相区中液相的组成高(或低)于二个共存的固相组成，简写为 $l-s_1-s_2$，而转熔温度总是处于两个纯组分(也可是生成的化合物)的熔点之间，简写为高－中－低。

以上这些规律对于由实验数据构作相图是具有参考价值的。

四、关于固溶体

固溶体是组成可连续改变的均匀固态溶体，有三类不同结构的固溶体，其结构示意于图 6.7.10。

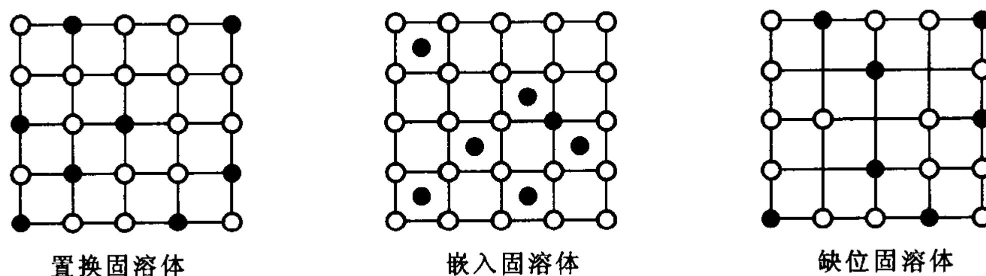


图 6.7.10　固溶体类型

置换固溶体(取代型固溶体)：组分 B 的原子取代了组分 A 晶格中的原子位置，如在讲 λ 相变时所提到的黄铜，Zn 原子置换了 Cu 晶格中 Cu 原子位置，而晶格的类型不变，晶格参数有所改变，形成完全互溶的固溶体。

嵌入型固溶体：一个组分的原子填入另一个组分晶格中的空隙，如 H、B、N 等小原子填入 Fe、W、Mo 等晶格空隙里。当然，被嵌入的原子与原晶体空隙要适合，如钢是 Fe 中嵌入 C 使变得很硬。

缺位固溶体：A 组分的晶格中一部分晶格被另一种原子取代，而另一部分位置空着，实际上是晶格上有缺陷的固溶体。

在材料工业中，固溶体具有极为重要的地位，相图在设计具有特殊性质的新材料时有极大用处。以下简要介绍一些例子。

固体离子导体、快离子导体、超离子导体是一类具有晶体结构的固体电解质，如 ZrO_2 中加 Y_2O_3 后使本来只在 2300 ℃时才能存在的立方 ZrO_2 相在低温下稳定存在，本来是绝缘体的 ZrO_2 由于加入 Y_2O_3，两个 Y^{3+} 离子置换两个 Zr^{4+} 离子出现一个 O^{2-} 空位的固溶体成为固体电解质，使在高温时晶体缺陷增加，显示出较高的导电性，这种固体电解质在电场作用下能定向迁移、输送电流，如同电解质溶液中的离子一样，优点是本身既是电的导体而又不需容器，是燃料电池、蓄电池、离子选择电极、传感器等的电解质材料。

激光材料 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 均属刚玉型晶体结构，离子半径差小于 15%，不生成化合物但能生成固溶体，Al_2O_3 硬度大，在其中掺入 3%～5% 的 Cr_2O_3，即红宝石，固溶体仍属刚玉单晶，是一种重要的激光材料。

压电材料 $PbTiO_3$ 和 $PbZrO_3$ 都不是性能优良的压电陶瓷，通过相图研究，找到在 $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$（非整比化合物）处是三方晶相与四方晶相交界处，其压电性质和介电常数都达到最大，烧结性能也好。

关于超导及超流材料已在 6.3.2 中提及，具有 λ 相变特性的超导体有的属于固溶体。

§6.8 二组分体系相图概论

二组分体系相图成百上千种各不相同，但是任何复杂的相图存在共性，因其热力学原理是共同的，且受相律约束，是由基本类型相图所组成，根据本章从§6.4 到§6.7 节所讨论的内容大致可归纳为以下几点：

一、热力学基础

相图是用几何语言来表达的体系各强度变量之关系，相图中的任何点、线、面都由热力学解析关系所决定，§6.4 中的式(6.4.2)及式(6.4.3)就属这种热力学关系，并在其后的§6.5～§6.7 中转化为具体体系的规律，如沸点升高与降低、凝固点升高与降低……

二、相律

相律是相平衡的“法律”，对 pVT 二组分体系，各相 p、T 相同时，$T-x$ 或 $p-x$ 相图的相律可具体化为 $f^{*}=3-\Phi$，不仅可指导相图的构作，而且可发现相图中的错误。

在结晶学和矿物学中存在一个“邻晶共结原理”，是相律存在的必然结果，该原理认为：“在有化合物生成的体系中，端元组分间不能发生共结，而是由它们所生成的化合物和某一端元组分共结。如果生成多个化合物，则是组成上邻近端元组分的化合物与端元组分共结。”如 $SiO_2-Al_2O_3$ 相图，由于生成莫来石，自然界决不存在石英与刚玉共生的矿，只能是石英与莫来石、刚玉与莫来石共生。

三、基本相图

对各类二组分体系相图，可认为是有4个基本相图所组成(图6.8.1)。

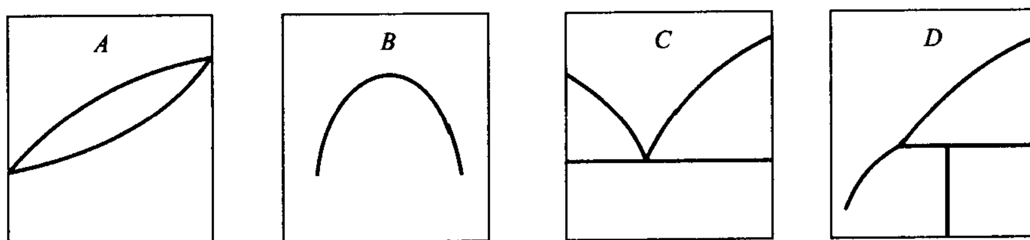


图6.8.1　基本相图

任何复杂的相图可看成由若干个简单相图按一定规律组合或演变而成的，如图6.8.2及图6.8.3。

不难看出，图6.8.2中之(c)是由二个 A 型图组成，而(b)则可看成是 A、B、C 型基本相图演变组成的。图6.8.3中之(c)可看成是由 A、B、D 型基本相图演变组成的。

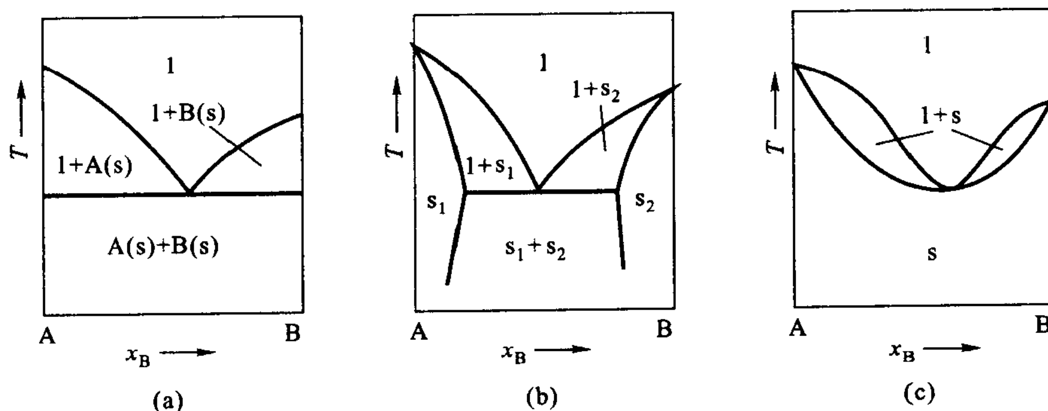


图6.8.2　(a) 固态完全不互溶；(b) 固态部分互溶；(c) 固态完全互溶

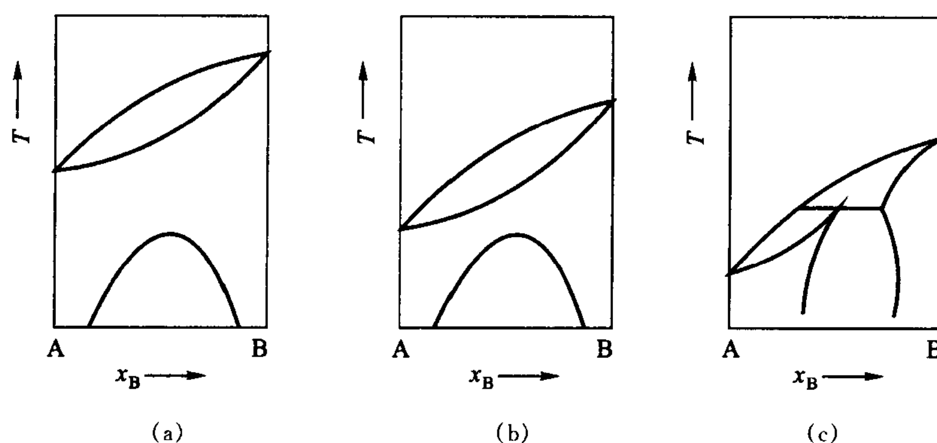


图 6.8.3

因此,只要熟练掌握一些基本的简单相图及相图的演变和组合规律,任何"复杂"的相图其实并不复杂。

四、相区交错规则

(1) 在不绕过临界点的前提下,一个 Φ 相区绝不会与同组分的另一个 Φ 相区直接相连,由 Φ 相区到另一个 Φ 相区必定要经过同组分的 $\Phi \pm n$(n 为整正数)相区,即相图中的相区是交错的。(2)任何多相区必与单相区相连,Φ 相区的边界必与 Φ 个结构不同的单相区相连。

这个规则不仅对二组分体系,对单组分及三组分等多组分体系也普遍适用,因为这是相律的必然结论。

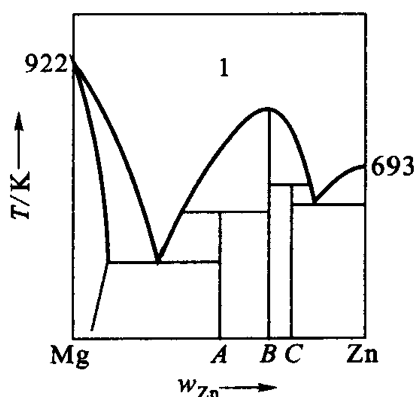


图 6.8.4 Mg-Zn 相图

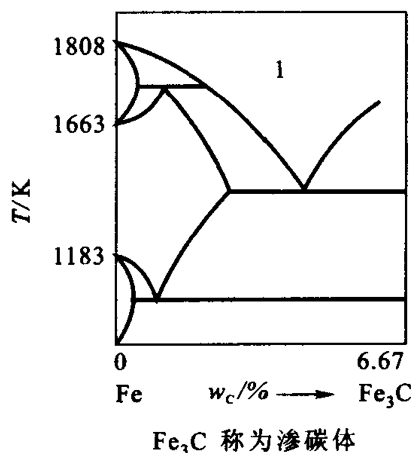


图 6.8.5 Fe-C 相图

练习 今有三个复杂的二组分体系,如图,其中

(1) Mg-Zn 相图中三个化合物 A、B、C 分别为 MgZn、$MgZn_2$、$MgZn_3$;

(2) Fe-Fe_3C 相图中 Fe 有 4 种变体:转变温度 $\alpha \rightarrow \beta$ 为 1041 K、$\beta \rightarrow \gamma$ 为

1183 K、$\gamma \to \delta$ 为 1663 K，熔点 $T_f(Fe) = 1808$ K；

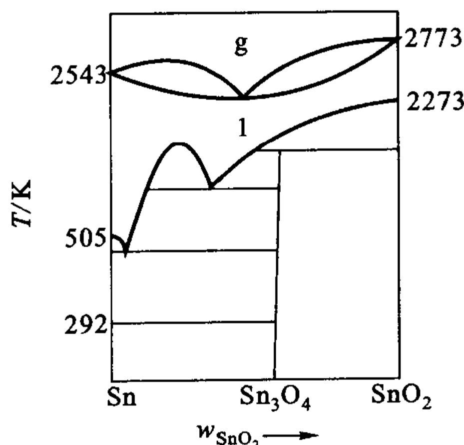


图 6.8.6　Sn－SnO₂ 相图

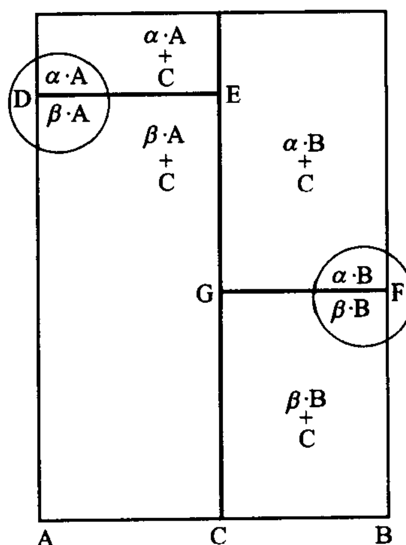


图 6.8.7　CdTiO₃－LaNbO₄ 相图

(3) Sn－SnO_2 相图中 Sn 之熔点为 505 K，沸点为 2543 K，SnO_2 的熔点及沸点分别为 2273 K 和 2773 K，Sn 有二种变体：灰锡和白锡，$p^{\ominus}$ 下之转换温度为 292 K，低温下灰锡稳定。

请分别讨论以上相图是由哪些基本相图组合而成并注明相图中各相区的相态、相数、自由度。

[提示：二组分体系相图中存在单组分体系]

根据相图解决实际问题和利用实验提供的数据和材料制作相图是相图研究中的二个重要方面，以下略举几例，作为学习时之参考。

例 1　实验发现 $CdTiO_3$ 与 $LaNbO_4$ 各有二种变体 α 及 β 晶体，转变温度分别为 1233 K 和 883 K，并能生成一稳定化合物 $CdTiO_3 \cdot LaNbO_4$，请画相图，并标明各相区的相态。

解　由题意知这是完全不互溶的固固相平衡体系。

标出 A($CdTiO_3$)，B($LaNbO_4$)和 C(A∶B＝1∶1)的位置(见图 6.8.7)。

由 C 作垂直线将相图分隔为两部分。

在 A 轴上标出 α、β 转变温度 D 点，作水平三相结线 ED；

在 B 轴上标出 α、β 转变温度 F 点，作水平三相结线 GF；

单组分体系：D 点为 α－A 与 β－A 二相共存区，D 上及 D 下为单相区；

　　　　　　F 点为 α－B 与 β－B 二相共存区，F 上及 F 下为单相区；

二组分体系：DE 水平线为三相(α－A＋β－A＋C)共存区；

　　　　　　FG 水平线为三相(α－B＋β－B＋C)共存区；

四个二相区：

(1)α - A + C,(2)β - A + C,(3)C+ α - B,(4)C+ β - B

例 2 今研究 $CaGeO_3$ - $MnGeO_3$ 体系(简写为 A - B 体系),实验发现生成一固定组成的稳定化合物 $CaGeO_3 \cdot MnGeO_3$(以 C 表示),并测定三者之熔点分别为 t_A = 1390 ℃, t_B = 1280 ℃, t_C = 1300 ℃。有一低共熔物,组成为含 $MnGeO_3$ 23%(摩尔分数,下同),温度为 1190 ℃,A、B 固相完全不互溶,C 与 B 液相为完全互溶,固相为部分互溶。在 1220℃有三相平衡,液相组成为 85%,固相组成为 80%和 90%。请根据以上信息,画出相图,并标明各相区之相态。

解 这是液相完全互溶、固相为完全不互溶和部分互溶的复杂相图。

第一步先由 C 点作垂直线将相图分隔为二部分;

第二步将各已知数据标在图上,如三个熔点 M、O、N,二条三相结线:DEF、PQR;

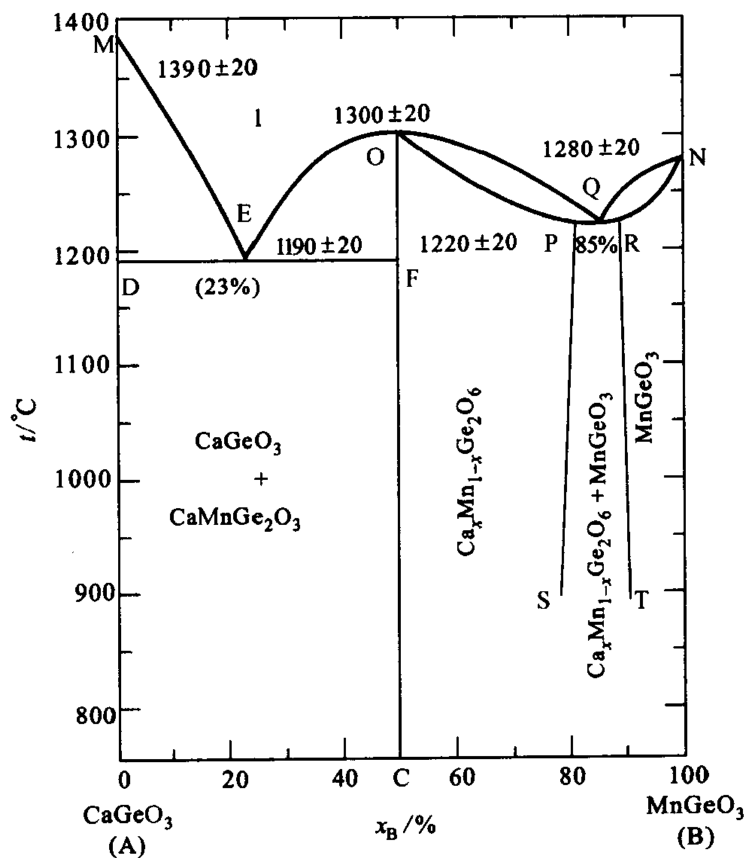


图 6.8.8 $CaGeO_3$ - $MnGeO_3$ 相图

第三步联系各相点：由于都是低共熔型，不同的是 AC 体系是完全不互溶的低共熔型，而 BC 是固相部分互溶的低共熔型，作 ME 及 OE 线，完成 AC 相图，作 PS、RT 部分互溶溶解度曲线和 OP、OQ、NQ、NR 线，显然完成这些操作要对基本相图应有透彻的了解。

关于各相区的相态，以二组分体系为例，二个三相区为二条水平线，组成分别为：A(s)23%（摩尔分数，下同），B(l)，C(s)[80%B(s)、85%B(l)及 90%B(s)]，有关二相区之组成标于图上。

例 3　Nd－Fe－B 是高性能的永磁材料，这里关键的技术是稀土金属 Nd 的制备，但 Nd、Fe 的熔点高，分别为 1024 ℃和 1535 ℃，且 Nd 金属活泼，有人提出利用凝固点降低原理，先用熔盐电解法制备 Fe－Nd 合金，再掺入 B 即可。今有 Fe－Nd 相图及制备 Fe－Nd 合金的电解槽设计示意图。请评论该生产工艺的可行性，并提出工艺条件。

解　由相图提供的信息，Fe－Nd 合金在含 Nd 88.5%时形成仅 640 ℃的低共溶物，因此可在远低于熔点条件下电解，而且所得低共熔物含 Nd 高达 88.5%，为在 Fe－Nd 合金中掺入 Fe 及 B 创造了条件。

工艺条件应为：(1) 配制富含 Nd 的电解液，如 $NdCl_3$ 的熔盐体系作电解液；(2)选择电解温度，使其比 640 ℃略高；(3)电解产生的 Nd 在 Fe 电极金属上生成熔融状态的合金溶液，由于密度大于 $NdCl_3$，不断滴入接受器，以保持电极金属 Fe 表面是新鲜的，因此设置 Nd－Fe 合金接受器是一个巧妙的构思。

工艺设想的问题：由于电解产生的 Nd 尚能溶解在电解液 $NdCl_3$ 中，消耗 Nd 减少了 Nd－Fe 合金的产率，无端地提高了电能消耗，降低了电流效率。因此，进一步探索减少 Nd 在 $NdCl_3$ 中之溶解度是提高电流效率的途径，相图(如

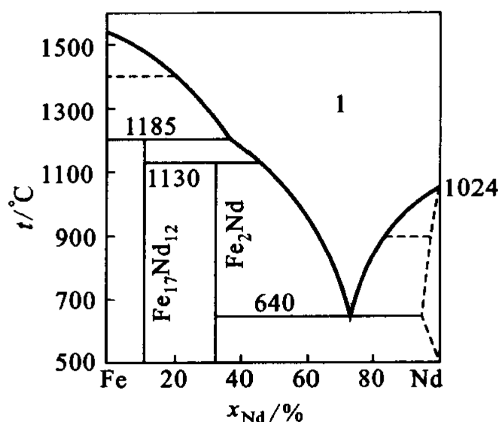


图 6.8.9　Nd－Fe二元相图

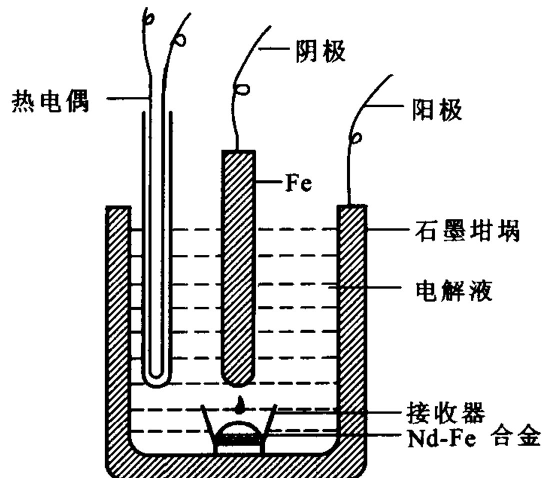


图 6.8.10　电解制备 Nd－Fe 合金的电解槽示意图

三组分体系相图)也是解决这类问题的方法之一。

应予指出,我国化学家赵慕愚教授对相律及相图理论提出了一些新的理论观点和研究成果,有兴趣的读者可参阅所列文献[5]。

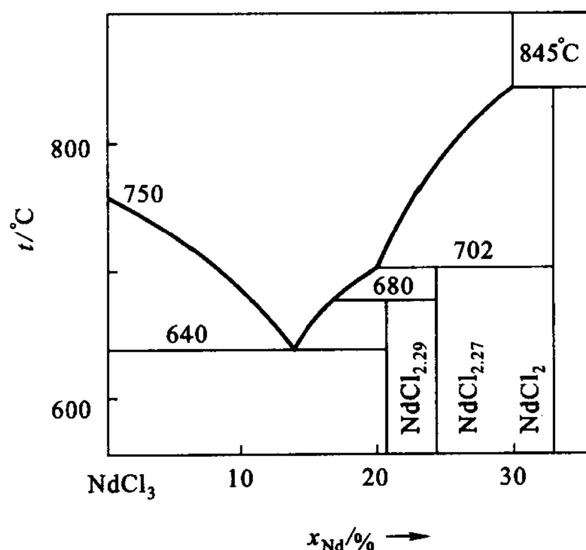


图 6.8.11 Nd-$NdCl_3$ 体系相图

§6.9 依数性小结

前述各节研究了几种规律:蒸气压降低(Raoult 定律)、凝固点降低、沸点升高及渗透压,可得到这样几点共同的规律:

(1) 均是纯溶剂相(蒸气、固相及液相)与溶液中溶剂物质达到相平衡;

(2) 溶剂的蒸气压降低、凝固点降低、沸点升高及渗透压都只与溶液中溶质的浓度有关,而与溶质的具体物质无关,这也就是"依数性"的根据;

(3) 以上平衡过程主要表现出熵效应。

这些共性反应了这四种性质间存在着相互的关系。

下面仿照第五章中表 5.11.1 的平衡法,统一对依数性公式进行证明并列于表 6.9.1。

表 6.9.1 平衡法证明依数性总表

相平衡类型	物质变化方程式	平衡条件(化学势等温式)
Raoult 定律	$A^{*g}(T,p)=A^{l}(T,p,x_A)$	$\mu_A^{\ominus g}(T)+RT\ln(f_A/p^{\ominus})=\mu_A^{*l}(T,p)+RT\ln a_{A,x}(T,p$ 一定)
凝固点降低	$A^{*s}(T,p)=A^{l}(T,p,x_A)$	$\mu_A^{*s}(T,p)=\mu_A^{*l}(T,p)+RT\ln a_{A,x}$
沸点升高	$A^{*g}(T,p)=A^{l}(T,p,x_A)$	$\mu_A^{*g}(T,p)=\mu_A^{*l}(T,p)+RT\ln a_{A,x}$
渗透压	$A^{*l}(T,p)=A^{l}(T,p,c_A)$	$\mu_A^{*}(T,p_A^{*})=\mu_A^{*}(T,p)+RT\ln a_A$

续表

平衡常数	van't Hoff 方程或 Planck－Laar 方程	
	微分式	积分式
$a_{A,x}/f_A$	$\mathrm{dln}(f_A/a_{A,x})=1$	$f_A=f_A^* a_{A,x}-\ln a_A=\Delta f_A/f_A^*$
a_A	$(\partial\ln a_A/\partial T)_p=\Delta_s^l H_{m,A}/RT^2$	$-\ln a_A=(\Delta_s^l H_{m,A}^*/R)(1/T-1/T_{f,A})$
a_A	$(\partial\ln a_A/\partial T)_p=-\Delta_l^g H_{m,A}/RT^2$	$-\ln a_A=(\Delta_l^g H_{m,A}^*/R)(1/T_{b,A}-1/T)$
a_A	$(\partial\ln a_A/\partial p)_T=-V_{m,A}^{*,l}/RT$	$-\ln a_A=(p_A-p_A^*)V_{m,A}^{*,l}/RT$

由表 6.9.1 可知，平衡法用了最简捷的办法导出了依数性的公式，再经过合理的近似处理，可得到四种依数性之间的关系。

$$-\ln x_1=x_2=\frac{\Delta_l^g H_m^*}{RT_b^2}\Delta T_b=\frac{\Delta_s^l H_m^*}{RT_f^2}\Delta T=\frac{V_A^{*l}}{RT}=\frac{\Delta p_A}{p_A^*}\qquad(6.9.1)$$

式(6.9.1)反应的稀溶液四种依数性都是溶液内在性质在不同条件下的表现，由平衡条件和化学势等温式不难推得。

$$V_A\Pi=RT\ln(p_A^*/p_A)\qquad(6.9.2)$$

式(6.9.2)说明：渗透压是为使溶剂 A 之蒸气压提高到与纯 A 相同时所需施加于溶液之外压力。

依数性提供了由易测性质求难测性质的途径，如可测定相变焓或化合物的相对分子质量，不过较为精确的方法属渗透压法，对于 293 K、0.001 $\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$ 溶液的依数性数值对比如下：

蒸气压降低 $\Delta p\approx3\times10^{-2}$ Pa，凝固点降低 $\Delta T\approx0.002$ K，渗透压 $\Pi=2.4$ kPa。

尽管渗透压较易测量，但从技术上得到一份理想的半透膜并不是易事，高分子合成化学之发展提供了合成满足特种需要的半透膜的可能性。

§6.10　三组分体系相平衡热力学

6.10.1　分配定律与串级萃取

大量实验证明，在一定温度和压力下，物质 A 在两种互不相溶液体中溶解，且分子形态相同，在稀溶液时，A 在两种液相中的平衡浓度之比等于常数，这就是稀溶液的分配定律。若 x_A^α、x_A^β 分别为物质 A 在 α 和 β 相中的摩尔分数，则

$$x_A^\alpha / x_A^\beta = K(T,p) \tag{6.10.1}$$

式中 $K(T,p)$称为分配系数,不仅是 T,p 的函数,而且与溶质 A 及两种液体有关。

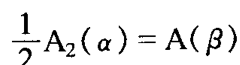
以上是三组分体系两相平衡时,$f=K-\Phi+2=3-2+2=3$,即独立强度变量为 T、p、x_A^α(或 x_A^β)。根据相平衡时物质 A 在两相的化学势相等,$\mu_A^\alpha(T,p,c_A^\alpha)=\mu_A^\beta(T,p,c_A^\beta)$,则

$$\mu_A^\alpha(T,k^\alpha)+RT\ln(a_A^\alpha/a_c^\ominus)=\mu_A^\beta(T,k^\beta)+RT\ln(a_A^\beta/a_c^\ominus)$$

$$\frac{a_A^\beta}{a_A^\alpha}=\exp\left[-\frac{\mu_A^\beta(T,k^\beta)-\mu_A^\alpha(T,k^\alpha)}{RT}\right]=K_a(T,p)=\frac{\gamma_A^\beta}{\gamma_A^\alpha}K_c \tag{6.10.2}$$

式中 k^α、k^β 分别是 A 在 α、β 液相中的 Henry 常数,是 T、p 的函数,显然,式(6.10.1)是当体系为理想溶液时式(6.10.2)之特例。

应予指出,式(6.10.2)是以物质 A 在两相中的分子形态相同为条件的。若不同,分配定律则将改变形式,如 A 在 α 相中以缔合分子形态 A_2 存在,在 β 中仍为 A,由于存在分解反应:



$$\frac{1}{2}A_2(\alpha)=A(\beta)$$

不难得到,其平衡常数

$$K_a(T,p)=\frac{a_A^\beta}{\sqrt{a_A^\alpha}} \tag{6.10.3}$$

多数体系中,被萃取物在两相中存在形式不同。例如,含 KCl 的水溶液中放入 Hg^{2+},水相中有 Hg^{2+}、$HgCl^+$、$HgCl_2$、$HgCl_3^-$、$HgCl_4^{2-}$ 共存,对水相进行分析时,所得汞的总量应包括各种形态的含汞组分,即 $c_{Hg}(总)=[Hg^{2+}]+[HgCl^+]+[HgCl_2]+[HgCl_3^-]+[HgCl_4^{2-}]$,因此这类体系通常用分配比($D$)来描述物质 A 的分配状况。

$$D=\frac{\text{有机相中溶质 A 的所有各种化学形式总浓度}}{\text{水相中溶质 A 的所有各种化学形式总浓度}}=\frac{c_A^O}{c_A^W} \tag{6.10.4}$$

显然,D 不是一个常数,而且一般说来 D 与 K_c 不同,它随物质 A 的浓度、水相酸度等而变,只有物质 A 在两相中的形态相同时,D 才与 K_c 相同。

分配定律是液-液萃取分离提纯法的理论依据(广义的萃取还包括有如白酒浸泡中药的固液相传质分配及气液相的吸收传质等),只要 $K_a(T,p)\neq1$,或 $D\neq1$,经过若干次分配,总可以使 A 在一相得到富集、分离、提纯。通常称为不溶于水的溶剂相为油相(O),而与水相溶的溶剂相称为水相(W)。一般讲萃取

包括萃取、洗涤、反萃取三个步骤构成的完整的萃取过程，近年来发展的液膜分离技术是在液膜内外可以同时进行的一种新技术。

萃取中常用分离系数(β)之概念，在同一体系中拟分离的两种物质 A 和 B，在相同条件下的分配比分别为 D_A、D_B，则分离系数 β_B^A：

$$\beta_B^A=\frac{D_A}{D_B}=\frac{c_A^O/c_A^W}{c_B^O/c_B^W}$$

显然，β 表示两种物质用萃取达到的分离效果，$\beta=1$ 时完全不能用萃取法分离，$\beta\gg1$(或 $\beta\ll1$)，A 与 B 容易萃取分离。如用胺类萃取硝酸稀土时，$D_{La}=15.96$，$D_Y=0.25$，$D_{Tm}=0.24$，则 $\beta_Y^{La}=63.8$，两者能较好地分离，而 $\beta_Y^{Tm}\approx1$ 不能萃取分离。

在萃取中通常用萃取率 E 来表示萃取效果。

$$E=\frac{\text{被萃取物 A 在油相中各种化学形式总含量}}{\text{被萃取物 A 在两相中各种化学形式总含量}}\times100\% \tag{6.10.5}$$

$$=\frac{c_A^O V_O}{c_A^O V_O+c_A V_W}\times100\%=\frac{D}{D+1/\alpha}\times100\%$$

式中 $\alpha=V_O/V_W$ 称为相比，V_O、V_W 分别为油相和水相的体积，当 D、α 增大时，E 增大，显然靠增大 α 来提高萃取率 E 不是好办法，因为造成有机相中 A 的浓度降低，不利于进一步的分离、提纯和测定，一般采用多次萃取(分批加入萃取剂)来提高效率，其理论依据为：

"在一定量溶剂的条件下，多级萃取比一级萃取的效率高"。

现证明如下。令在水相体积 V 内含有溶质 A 为 W_0，若用 V_0 油相进行一次萃取后，水相中的 A 残留量为 W_1，分配比 D，则

$$D=\frac{c_A^O}{c_A^W}=\frac{(W_0-W_1)/V_0}{W_1/V}$$

或
$$W_1=\left(\frac{V}{V+DV_0}\right)W_0$$

再重复上述操作，萃取第二次，水相中 A 残留量 W_2 为

$$W_2=W_1\left(\frac{V}{V+DV_0}\right)=W_0\left(\frac{V}{V+DV_0}\right)^2$$

同理，经上述相同的操作 n 次萃取，水相中 A 残留量 W_n 为

$$W_n=W_0\left(\frac{V}{V+DV_0}\right)^n \tag{6.10.6}$$

若用 nV_0 进行一次萃取，则在水相中 A 的残留量 W_1' 为

$$W'_1 = W_0\left(\frac{V}{V+DnV_0}\right) \tag{6.10.7}$$

对式(6.10.6)按级数展开:

$$\left(\frac{DV_0+V}{V}\right)^n = \left(1+\frac{DV_0}{V}\right)^n = 1 + n\frac{DV_0}{V} + \frac{n(n-1)}{2!}\left(\frac{DV_0}{V}\right)^2 + \cdots$$

$$= \left(\frac{V+DnV_0}{V}\right) + \frac{n(n-1)}{2!}\left(\frac{DV_0}{V}\right)^2 + \cdots$$

$$\frac{W_0}{W_n} > \frac{W_0}{W_1} \quad 或 \quad \frac{W_n}{W_0} < \frac{W'_1}{W_0}$$

根据萃取率 E 的定义,可设 $E_n = 1-\frac{W_n}{W_0}$,$E'_1 = 1-\frac{W'_1}{W_0}$,由此可得 $E_n > E'_1$。说明一定量的溶剂一次萃取不如分成多次萃取的效率高,如 10 ml 含碘 1 mg 的水溶液,用 9 ml CCl_4 一次萃取,当 $D=85$ 时,$W'_1=0.013$ mg,$E'_1=98.7\%$,将 9 ml CCl_4 分成三等分进行三次萃取,则 $W_3=0.0001$ mg,$E_3=99.9\%$。

正是根据以上的规律提出了串级萃取的工艺:即把若干个单级萃取器串联起来,使油相和水相多次接触,从而大大提高效率。按照油相与水相的流动方式不同可分为错流萃取、逆流萃取等。工业上应用较多的是分镏萃取,有关各种串级萃取的定量关系可参阅有关专著[6,7]。

6.10.2 超临界流体萃取

超临界流体(Supercritical Fluid,简写为 SF)是指温度、压力高于临界温度 T_c 及临界压力 p_c 的流体。利用物质在临界点附近的奇异性和相平衡理论而产生的超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction,简写为 SFE)技术是分离物质的新方法,有广阔的发展前景。

一、超临界流体的性质

能够作为超临界流体萃取的物质应是临界压力和临界温度低,惰性(即与萃取的物质不发生反应或称低反应性),低毒性及低价格,来源广等。下面列出几个常见的、作为超临界流体的物质的临界参数:

物种	CO_2	NH_3	Xe	Ar	H_2O	CCl_2F_2
T_c/K	304.5	405.7	289.8	424.1	647.3	385.0
p_c/101.3 kPa	72.9	112.5	58.4	48.0	217.7	40.7

综合各种性能,CO_2 是作为超临界流体的首选物质,因而受到较深入的研究和应用。

物质的临界状态在临界点附近表现为许多奇异性,如

(1) 密度:若以 $t=(T-T_c)/T_c$ 表示 T 与 T_c 之差的相对值,

$$(\rho_l-\rho_g)\propto(-t)^{\beta},\qquad (t\to-0)\qquad \beta=0.34$$

$$(\rho_l-\rho_g)=0\qquad (t>0)$$ 物质处于气液不分的状态

(2) 等温压缩系数 κ

$$\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T \tag{6.10.8}$$

$$\kappa\propto(t)^{-\gamma},\qquad (t\to+0)\qquad \gamma\sim1.2$$

$$\kappa\propto(t)^{-\gamma'},\qquad (t\to-0)\qquad \gamma'\sim1.2$$

即 κ 是发散的,在临界点附近,等温压缩系数很大,即 $(\partial V/\partial p)_T\to\infty$,即使是偶然的压力变化也会引起分子密度显著的涨落,$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T$ 可达 $10^5\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}\cdot Pa^{-1}}$,远远大于一般流体。图 6.10.1 是密度－压力图,由于比热、介电常数、溶解能力都与密度相关,因此,超临界状态下的物质可以通过调节压力控制许多物理化学性质。

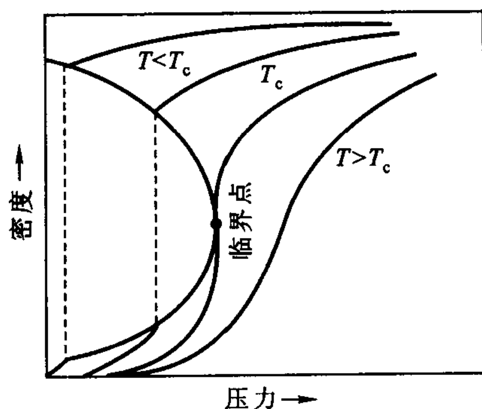


图 6.10.1　密度－压力图

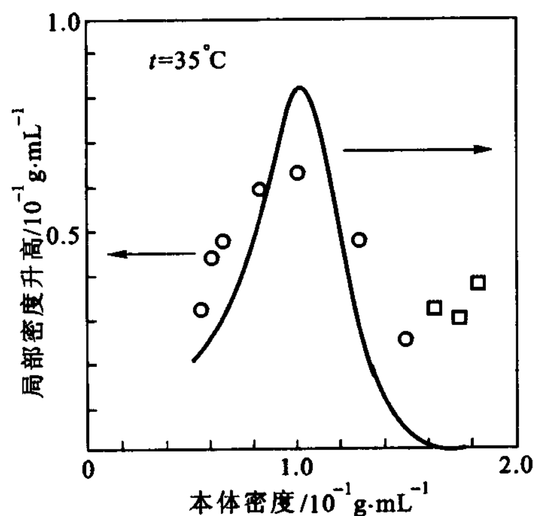


图 6.10.2　芘的 SF－CO_2 溶液中溶剂的“局部密度升高”

(3) 定容热容 C_V 随 t 的变化也是发散的。

$$C_V\propto(t)^{\alpha},(t\to+0);\ C_V\propto(-t)^{-\alpha},\ (t\to-0),\qquad \alpha\approx0.1。$$

这就是说,在临界点的领域,系统要达到热平衡是非常困难的。

(4) 压力与临界压力之差与密度之关系:

$$(p-p_c)\pm|\rho-\rho_c|^{\delta}\qquad 6>\delta>4$$

即压强的涨落导致密度的显著涨落。

二、超临界流体的溶解度的定性规律

超临界流体兼有液体和气体的双重特性，粘度接近气体，扩散系数为一般液体的10倍，因此传质速率快、密度接近液体，因此有很强的溶解力，并可通过压力、温度及加入其它助溶物质来调节溶解度。

压力的影响：除了由于压力的改变使超临界流体整体的密度改变以致影响溶解度外，还有溶质分子周围局域密度的影响，如图6.10.2，溶质分子周围CO_2溶剂的密度大于本体密度，而且这种“局部密度升高”在临界压力p_c附近最强烈，因此在p_c附近一方面引起超临界流体CO_2本体密度迅速上升，另一方面引起“局部密度升高”使溶质分子周围的溶剂密度上升更快，所以溶解能力迅速增强。

作为一种溶剂，SF－CO_2只能萃取非极性或弱极性的物质，如烷烃、萜、醛、酯、醇。如果在化合物中引入吸电子取代基，如—NO_2、—CN及形成氢键，都将使溶解度大大降低，但是为了促进极性物质在非极性的SF－CO_2中溶解，可采用添加共溶剂的方法。实验表明，向SF－CO_2中加入摩尔分数仅为0.028的甲醇，对苯二酚的溶解度提高约10倍，这是因为甲醇可作为Lewis酸或Lewis碱使溶剂的极性增加，当加入摩尔分数为0.02的三正丁基磷酸酯(TBP)可使对苯二酚的溶解度提高250倍，这是因为TBP与溶质分子(酸、醇、酚等)以氢键形成复合物，由于TBP在非极性溶剂SF－CO_2中易溶解，导致由于氢键形成的复合物也易溶，从而大大提高溶解度。特别应指出的是水的pH，当水与SF－CO_2接触时使pH值降低到2.8～2.9。由于大多数样品是含水的，因此水的作用对萃取是不能忽视的。有人提出，SF－CO_2的酸碱化学是十分重要的问题，其本质即水对溶解度的作用。

温度对其溶解能力也有影响，特别对高聚物。分子量一定的物质随温度升高溶解度下降，定性地说，温度升高，SF－CO_2密度减小，故溶解能力下降。从热力学上看，混合Gibbs自由能$\Delta_{mix}G_m = \Delta_{mix}H_m - T\Delta_{mix}S_m$，在溶解过程中超临界“气体”分子被大分子所限制，$\Delta_{mix}S_m < 0$，故温度升高，溶解能力下降。

三、超临界流体萃取的热力学公式

超临界流体萃取是被萃取物B(溶质)在超临界流体相SF与固相(或液相)B中之两相平衡问题，根据相平衡理论，

$$\mu_B^s(T,p,x_B) = \mu_B^{SF}(T,p,y_B) = \mu_B^{\ominus g}(T) + RT\ln\frac{p}{p_B^*} + RT\ln\frac{a_y^{SF}}{a_y^*}$$

应用微元法，在T一定时作合理的近似，积分可得

$$y_B^{SF} = \frac{p_B^*}{p\gamma_B^{SF}}\exp\left[\frac{V_B^s(p-p_B^*)}{RT}\right] \qquad (6.10.9)$$

式中p_B^*是固态纯B在T时之蒸气压，V_B^s是物质B在固体混合物中的偏摩尔

体积，y_B^{SF} 是物质 B 在 SF 相中的平衡摩尔分数(溶解度)，γ_B^{SF} 是物质 B 在 SF 相中的逸度系数。

由式(6.10.9)不难得到，随压力增高溶解度增加，随温度升高溶解度降低。

应予指出 Joule - Thomson 效应在超临界流体萃取中的作用。在工艺中，除萃取器外还有一个分离器，即超临界流体 CO_2 溶解了被萃取物 B 以后，进入分离器，使 CO_2 减压汽化供循环使用，这就有一个减压过程，若当作绝热的节流过程，在致冷区 $\mu_{J-T}=(\partial T/\partial p)_H>0$ 降压使温度降低，造成溶解度增大，溶解的 B 被 CO_2 过多地夹带走而减少了萃取收率，工艺条件上必须实施相应措施。如是致温区 $\mu_{J-T}<0$，降压使温度升高，虽然溶解度降低，但还要考虑升温对萃取物(如热敏性物质，生物活性活质)等性能的影响。

超临界流体 CO_2 萃取技术有一系列优点，由于采用无毒、无味、惰性、价廉的 CO_2 为萃取剂，在常温、高压、无氧、密闭条件下进行萃取，因此在很多方面优于传统的有机溶剂提取法，主要表现在：

(1) 从天然产物中萃取中药、保健品、饮料等有效成分，其活性、浓度很高，而且保持纯天然性，不存在有机溶剂残留；

(2) 萃取与分离两个过程合为一体，CO_2 循环使用，工艺简单，操作方便；

(3) 萃取速率快、生产周期短，生产过程同时就在高压灭菌；

(4)不产生三废，不污染环境，是绿色化工工艺。

因此有人提出，超临界流体萃取是分离科学中有划时代意义的科学进步。

超临界流体在化学中的应用，已从提取天然产物(中药、保健品、化妆品、香精、色素等)到杂质清除、粗产品精制等，并进一步向纵深发展，主要是：(1)扩大萃取范围，当前向提取金属方向发展；(2)制备超微粉，缓释药物；(3)利用超临界流体作为化学反应的体系，研究的领域有金属有机反应、多相催化反应、高分子化学合成、超临界水氧化技术等，由于在超临界状态下的化学平衡和化学反应机理及速率等有出乎意外的规律，因此产生了许多意想不到的效果。

值得指出，超临界流体萃取技术其理论基础是：临界现象、二相平衡分配定律及 Joule - Thomson 效应，这说明高新技术的基础在基本理论，但光有这一点还不够，还必须掌握这些基本理论的科学工作者具有创新思维的能力，否则怎么将看来风马牛不相及的三个知识点结合起来呢？因此，基础理论和创新思维是高新技术的二个支柱，当然基础理论研究中也有创新的问题。

6.10.3 三组分体系相图

三组分的 pVT 体系，$K=3$ 故相律的具体形式为

$$f=K-\Phi+2=5-\Phi$$

因此，三组分体系的最大平衡共存相数为 5，最大自由度为 4，即温度、压力和两个组分的浓度。三组分体系相图的完整描绘需要四维空间，因而不能在现实的三维空间描绘。然而，在实际应用上往往是固定一个或两个变量，这时便可用立体或平面的图形表示。

三组分体系的组成（如摩尔分数，质量分数）广泛采用的是 Roozeboom 提出的等边三角形表示法。用正三角形的三个顶点分别代表三个纯组分，三角形的每一条边分别代表二组分的组成，三角形内的点则可代表三组分体系的组成。由几何学知，通过正三角形内任一点 P 分别用三条与三个边的平行线（图 6.10.3），从 P 点到三边的长度之和等于正三角形一个边的长度，即

$$Pa + Pb + Pc = AB = BC = CA$$

据此几何性质，将各个边长当作 1 进行分度，三边坐标可用摩尔分数或质量分数。这样 Pa、Pb、Pc 的长度就能表示 P 点体系中 A、B、C 的组成。

正三角形中有两条直线是重要的。一条是在三角形内平行于一个边的直线。直线所对顶点组分的组成在线上任一点都相等。例如图 6.10.3 中的 Pa 线上 x_C 都相等。另一条是通过顶点的直线。在其上，其他两个顶点组分的组成比保持常数。例如 CPD 直线上，A 与 B 的组成比保持不变，都等于 $DB:AD$。

三组分体系的相图也是多种多样的，但其实质与二组分体系的相图类似。因此只讨论下列两类。

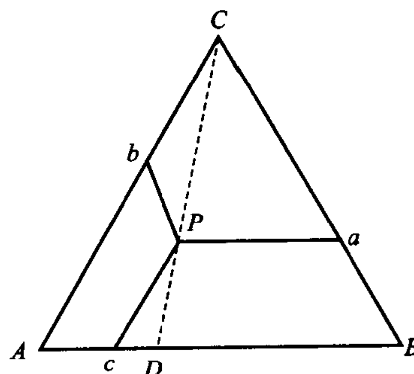


图 6.10.3 三组分体系组成

一、三组分体系的液－液平衡相图

液体之间可以完全互溶、部分互溶或完全不互溶（互溶度极小）。我们着重讨论部分互溶的三组分体系。

图 6.10.4 是苯－水－乙醇体系的相图。只有苯与水部分互溶，而乙醇与苯及乙醇与水都是完全互溶。该相图由两个相区构成。在 $daKbf$ 曲线以上是一相区，在该区是三种组分彼此完全互溶的溶液，在 $daKbf$ 曲线以下是两相区，是两种结构不同的溶液平衡，两者的组成在两相区的边界 $daKbf$ 上。例如，物系点为 P 的体系，实际存在的是两个溶液相，它们的相点为 d 和 f。这两个相所代表的溶液称为共轭溶液。而 df 直线称为连结线，它由实验确定（注意，连结线一般并不平行于三角形的边）。$daKbf$ 称为溶解度曲线。K 点称为临界点，它是连结线缩短的极限点。在 K 点，两共轭溶液的组成变为完全相同。

在任何三组分体系的两相区，杠杆规则仍然适用。该相图中还有两个特殊

的规律，其一是乙醇使苯与水的互溶度增大。另一个是经验上总结出来的，即两相区所有连结线延长都交于一点(如图 6.10.4 中 O 点)。这一规律使得能够由少数的连结线得出所有的或所需的连结线。这类相图在萃取分离上有一定的指导作用。

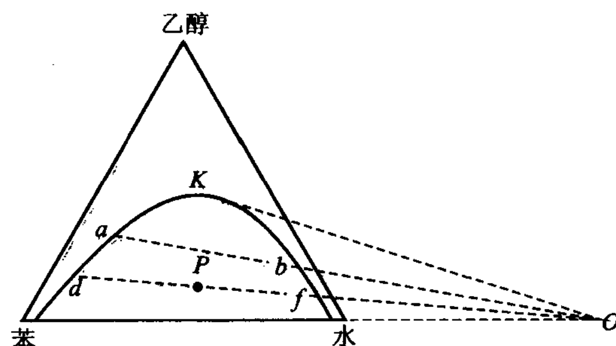


图 6.10.4　苯－水－乙醇体系的等温等压相图

图 6.10.5 是乙醚－丁二腈－水体系的等温等压相图，它是三对部分互溶的三组分体系，可看成是图 6.10.4 的组合。溶解度随温度降低而减少，因而图 6.10.5 在降温到一定的低温时，将会演变成图 6.10.6 所示的相图。它由七个相区构成。α、β、γ 是三个单相区，画连结线(虚线表示)的是三个两相区，而中心处的小三角形为 $\alpha+\beta+\gamma$ 的三相区。根据相律，三相区的自由度为零。三个相区的组成为定值，它们分别为小三角形的三个顶点的组成。三相区内的点是物系点，相对应的相点都是小三角形的顶点。

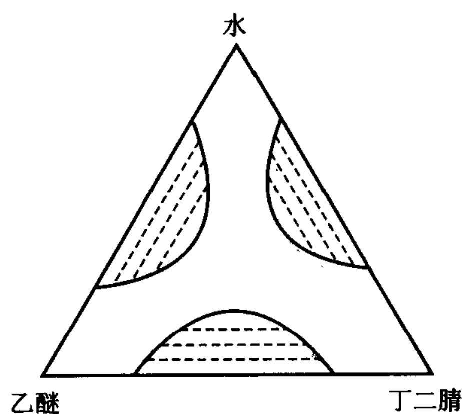


图 6.10.5　乙醚－丁二腈－水相图

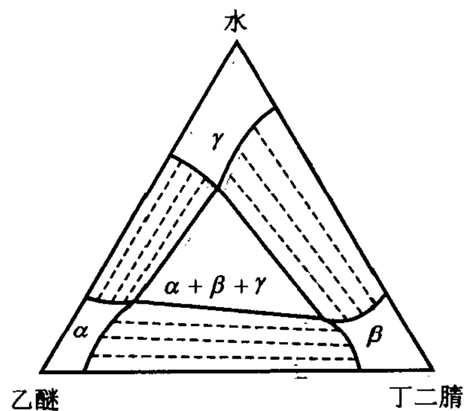


图 6.10.6　乙醚－丁二腈－水的低温相图

二、盐水三组分体系的固－液相图

两种盐与水组成三组分体系，有可能生成复盐、水合盐以及复盐的水合盐，于是这类体系也出现各种形式的相图，下面列举其中的四种。

(1) 两种盐不生成复盐,盐与水也都不生成水合盐(图 6.10.7)。

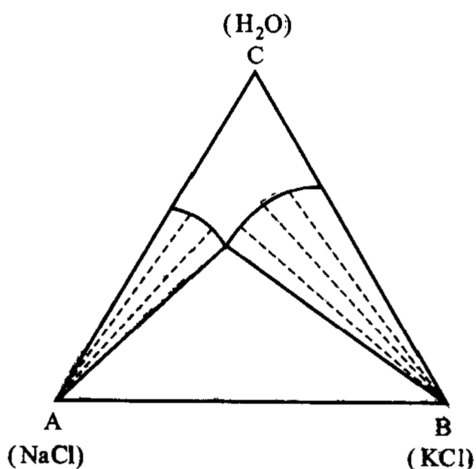


图 6.10.7

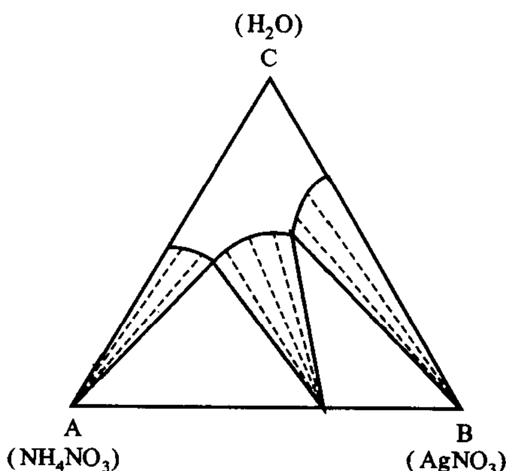


图 6.10.8

(2) 两种盐生成复盐,但它们不与水生成水合盐(图 6.10.8)。

(3) 两种盐不生成复盐,但盐与水生成水合盐(图 6.10.9)。

(4) 既可生成复盐也可生成水合盐(图 6.10.10)。

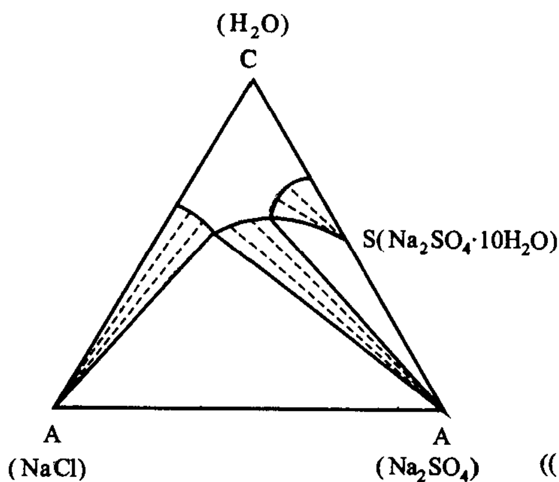


图 6.10.9

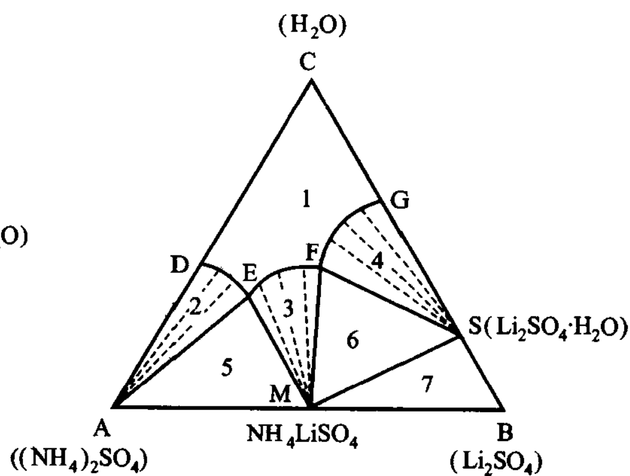


图 6.10.10

图 6.10.7—图 6.10.10 都是等温等压相图。我们着重讨论既有复盐也有水合盐的图 6.10.10,首先阐明图中某些特殊点和线的意义。

M 点是复盐 NH_4LiSO_4,S 点是水合盐 $Li_2SO_4 \cdot H_2O$。

D 点是$(NH_4)_2SO_4$ 在水中的饱和溶液,该溶液中$(NH_4)_2SO_4$ 的浓度为它在纯水中的溶解度。

G 点是 Li_2SO_4 在水中的饱和溶液。

DE 线是$(NH_4)_2SO_4$在含有Li_2SO_4的水中的饱和溶液。从溶解度的意义上讲常称为$(NH_4)_2SO_4$的溶解度曲线。类似地，EF 和 FG 分别是NH_4LiSO_4和$Li_2SO_2 \cdot H_2O$的溶解度曲线。

E 点是同时被$(NH_4)_2SO_4$和NH_4LiSO_4所饱和的溶液。

F 点是同时被NH_4LiSO_4和$Li_2SO_4 \cdot H_2O$所饱和的溶液。

以上的点和线都可由实验上测定溶解度得出，该相图就是依据这些数据绘制而成的。

相图 6.10.10 中的三组分体系相图相区共七个。各相区的相态及自由度列入下表。此外，本相图中还有二组分的一相区与两相区。CD 与 CG 线为一相区，在此线上自由度为 1。而 AD、AM、MB、BS、SG 线为两相区。在这些线上自由度为零，还有一条 MS 线是二组分NH_4LiSO_4与$Li_2SO_4 \cdot H_2O$的两相区，相点为 M 与 S，在该线上自由度为零。当然，A、B、C 三个点是单组分的一相点。

相区编号	相数	相　　态	自由度
1	1	溶液 l	2
2	2	$(NH_4)_2SO_4(s)+l$(DE 线)	1
3	2	$NH_4LiSO_4(s)+l$(EF 线)	1
4	2	$Li_2SO_4 \cdot H_2O(s)+l$(FG 线)	1
5	3	$(NH_4)_2SO_4(s)+NH_4LiSO(s)+l$($E$ 点)	0
6	3	$NH_4LiSO_4(s)+Li_2SO_4 \cdot H_2O(s)+l$($F$ 点)	0
7	3	$NH_4LiSO_4(s)+Li_2SO_4(s)+Li_2SO_4 \cdot H_2O(s)$	0

目前，三组分体系相图已从盐水体系向氧化物体系、合金体系发展，这是材料研究深入的必然结果。图 6.10.11 和图 6.10.12 是两个典型的三组分氧化物

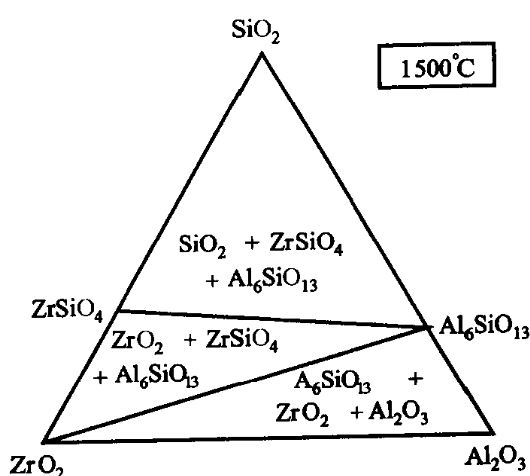


图 6.10.11

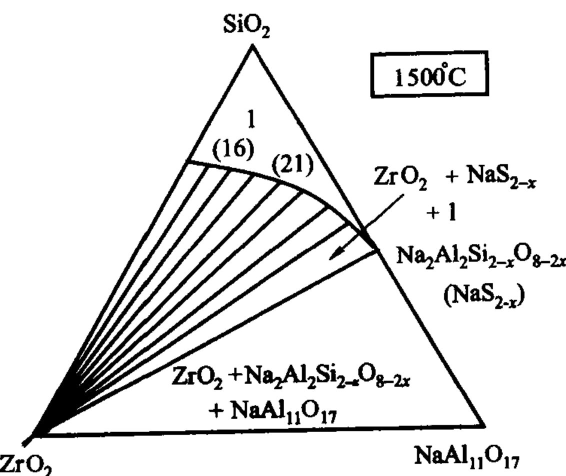


图 6.10.12

相图，其中$ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$是固相完全不互溶但生成新化合物的相图，而$ZrO_2-SiO_2-NaAl_{11}O_{17}$是生成化合物且部分互溶的三组分体系相图。不难看出，化合物虽然变了，但基本相图类型没变。二组分相图概论中总结的规律也同样适用于三组分体系。为了加深理解，不妨练习由单组分相图到二组分、三组分相图，找出各点、线、面的几何意义，一相区、二相区、三相区的结构有什么规律。如自由度为0的相区，单组分相图中为三相点，二组分相图中为水平线联结的三相区，而三组分体系中为三角形的顶点所联结的三个相。

三组分体系相图的应用在无机物分离提纯（如盐水体系）、合成新型的化合物（非整比化合物）、发现具有特殊功能的材料（超导、功能陶瓷、新型发光材料、储氢材料……）有着无可替代的作用，详细材料可参阅有关专著[11]。

总之，相图作为一种物理化学方法，尽管古老，但在现代科技中又唤发了青春。

§6.11 相平衡法测定逸度和活度

原则上讲，Raoult定律、Henry定律、凝固点降低、沸点升高、渗透压及分配定律都可以用来测定活度及逸度。因为这些性质的定量规律中均含有逸度或活度。以下结合具体的例题介绍各种方法。

一、凝固点降低定律的微分形式为

$$(\partial \ln a_A/\partial T)_p = \Delta_s^l H_m^* / RT^2$$

由于以纯溶剂A为活度的标准态，即$a_A^*=1$，且其凝固点为T_f，于是可得积分式（$\Delta_s^l H_m^*$设为常数）：

$$\ln a_A = \frac{\Delta_s^l H_m^*}{R}\left(\frac{1}{T_f}-\frac{1}{T}\right)$$

例1 测得$MgCl_2-KCl$溶液不同浓度时之凝固点T数据如下：

$x(MgCl_2)$	1.000	0.885	0.826	0.786	0.674
T_f/K	984	948	923	873	823

已知$\Delta_s^l H_m^\ominus(984\ K, MgCl_2)=43.120\ kJ\cdot mol^{-1}$，求上述浓度中$MgCl_2$的活度及活度系数。

解 通常用物质的标准摩尔熔化焓$\Delta_s^l H_m^\ominus$代替公式中的$\Delta_s^l H_m^*$，将上述数据代入公式

$$\ln a(\mathrm{MgCl_2})=\frac{\Delta_s^l H_m^*}{R}\left(\frac{1}{T_f}-\frac{1}{T}\right)=5.271\left(\frac{T-984\ \mathrm{K}}{T}\right)$$

将实验数据代入上式，且 $a_B=x_B\gamma_B$，可得如下结果。

$x(\mathrm{MgCl_2})$	1.000	0.885	0.826	0.736	0.674
$a(\mathrm{MgCl_2})$	1.000	0.819	0.706	0.512	0.357
$\gamma(\mathrm{MgCl_2})$	1.000	0.925	0.855	0.695	0.529

以上所求之活度是凝固点时之溶剂活度，求算其它温度（非凝固点）下之溶剂活度需应用 a 与 T 之关系：

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T}\right)_{p,x_C}=\frac{H_A^*(T,p)-H_A(T,p,x_C)}{RT^2}$$

但式中 $H_A^*(T,p)-H_A(T,p,x_C)$ 的数据缺乏，故只能当作与 T 近似无关处理。

二、渗透压法

其公式为

$$(\partial \ln a_A/\partial p)_T=-V_A^*/RT$$

其积分式为

$$\ln a_A=-\Pi V_m^*(T)/RT$$

例 2　171 g 蔗糖和 100 g 水组成溶液，在 373 K、$p^\ominus$ 下的渗透压 $\Pi=33.2$ MPa，已知 $V_{H_2O}^{*\ominus}(1,373\ \mathrm{K})=18.80\times10^{-6}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$，求溶液中溶剂水的活度系数。

解　设　$V_{H_2O}^*(T,p)=V_{H_2O}^\ominus(T)$

则　$\ln a_{H_2O}=-\dfrac{\Pi V_{H_2O}^\ominus(T)}{RT}=-0.201\ 5$

$a_{H_2O}=0.818$

由于　$x_{H_2O}=0.917$，故

$\gamma_{H_2O}=0.892$

例 3　若 $X=1-\Pi V_A^\ominus/x_B RT$，请证明下列关系：

$$\ln\gamma_B=\ln\left(\frac{a_B}{x_B}\right)=-(1-x_B)X-x_B-\int_0^{x_B}X\,\mathrm{d}\ln x_B$$

假设 $V_A^\ominus$ 不随压力而改变，式中 A、B 分别代表溶剂、溶质，且对于正规溶液，满足 $\ln\gamma_A=bx_B^2$ 关系。

解 本题实际上是用可测量的量来计算不能直接测量的物理量。

由于渗透压法可求的是溶剂的活度 a_A 及活度系数 γ_A，因此要利用 a_A、γ_A 去求 a_B 及 γ_B，即应用 Gibbs－Duhum 公式。对溶剂

$$\Pi = \frac{RT}{V_A^\ominus}\ln\frac{1}{a_A}$$

即

$$-\ln\gamma_A = \frac{\Pi V_A^\ominus}{RT} + \ln x_A \tag{1}$$

对二元溶液，Gibbs－Duhum 方程为

$$x_A \mathrm{d}\ln\gamma_A + x_B \mathrm{d}\ln\gamma_B = 0, \mathrm{d}\ln\gamma_B = -\frac{x_A}{x_B}\mathrm{d}\ln\gamma_A \tag{2}$$

对溶剂以 $x_A = 1$ 为参考态，$\gamma_A = 1$，对溶质以 $x_B \to 0$ 为参考态，$\gamma_B = 1$。积分(2)式得：

$$\begin{aligned}
\ln\gamma_B &= -\int_{x_B=0}^{x_B}\frac{x_A}{x_B}\mathrm{d}\ln\gamma_A \\
&= \left[-\frac{x_A}{x_B}\ln\gamma_A\Big|_{x_B=0}^{x_B}\right] + \int_{x_B=0}^{x_B}\ln\gamma_A \mathrm{d}\left(\frac{x_A}{x_B}\right) \\
&= -\frac{x_A}{x_B}\ln\gamma_A - \int_0^{x_B}\ln\gamma_A\frac{\mathrm{d}x_B}{x_B^2} \qquad (3)
\end{aligned}$$

$(\ln\gamma_A = bx_B^2$，则$\frac{x_A}{x_B}bx_B^2 = bx_Ax_B$，$x_B \to 0$ 时，$\ln\gamma_A \to 0)$

将(1)式代入(3)式：

$$\begin{aligned}
\ln\gamma_B &= \frac{x_A}{x_B}\left(\frac{\Pi V_A^\ominus}{RT} + \ln x_A\right) + \int_0^{x_B}\left(\frac{\Pi V_A^\ominus}{RT} + \ln x_A\right)\frac{\mathrm{d}x_B}{x_B^2} \\
&= x_A\frac{\Pi V_A^\ominus}{x_BRT} + \frac{x_A}{x_B}\ln x_A + \int_0^{x_B}\frac{\Pi V_A^\ominus}{x_BRT}\frac{\mathrm{d}x_B}{x_B} + \int_0^{x_B}\ln x_A\frac{\mathrm{d}x_B}{x_B^2} \\
&= x_A(1-X) + \frac{x_A}{x_B}\ln x_A + \int_0^{x_B}(1-X)\mathrm{d}\ln x_B + \int_0^{x_B}\ln(1-x_B)\frac{\mathrm{d}x_B}{x_B^2} \\
&= (1-x_B)(1-X) + \frac{x_A}{x_B}\ln x_A + \int_0^{x_B}\mathrm{d}\ln x_B - \int_0^{x_B}X\mathrm{d}\ln x_B \\
&\quad + \int_0^{x_B}\ln(1-x_B)\mathrm{d}\left(-\frac{1}{x_B}\right) \\
&= (1-x_B) - (1-x_B)X + \frac{x_A}{x_B}\ln x_A + \ln x_B\Big|_0^{x_B} - \int_0^{x_B}X\mathrm{d}\ln x_B \\
&\quad - \frac{\ln(1-x_B)}{x_B}\Big|_0^{x_B} - \int_0^{x_B}\left(-\frac{1}{x_B}\right)\frac{(-\mathrm{d}x_B)}{1-x_B}
\end{aligned}$$

$$= -(1-x_B)X - x_B - \int_0^{x_B} X\mathrm{d}\ln x_B + 1 + \frac{x_A}{x_B}\ln x_A + \ln x_B \Bigg|_0^{x_B}$$

$$-\left[\frac{\ln(1-x_B)}{x_B}+1\right]+[\ln(1-x_B)-0]$$

$$= -(1-x_B)X - x_B - \int_0^{x_B} X\mathrm{d}\ln x_B$$

三、分配定律法求活度和活度系数

根据分配定律，当物质 B 在 α 及 β 二相中的分子形态相同时，$a_B^\beta/a_B^\alpha = K(T,p)$，作为溶质，在两种不同的溶剂中之标准状态（一般为假想态）是不同的，而从实验求得的是一系列 c_B^β/c_B^α 数据，根据溶质的活度定义Ⅵ，

$$c_B^\alpha \to 0，则\ \gamma_B^\alpha \to 1, a_B^\alpha = c_B^\alpha$$

$$c_B^\beta \to 0，则\ \gamma_B^\beta \to 1, a_B^\beta = c_B^\beta$$

此时，c_B^α 与 c_B^β 同级趋于零，则

$$K(T,p) = \frac{a_B^\beta}{a_B^\alpha} = \lim_{c_B^\alpha \to 0} \frac{c_B^\beta}{c_B^\alpha}$$

实验及数据处理方法是外推法，以 $c_B^\beta/c_B^\alpha - c_B^\alpha$ 作图，外推到 $c_B^\alpha = 0$ 时，即得 $K(T,p)$。如已知 a_B^β、γ_B^β，即可求 a_B^α 及 γ_B^α。

例 4 288 K 时，把丙酮、纯水(1)和苯(2)共同振荡，平衡后，测得两相中丙酮的浓度分别为 $c_1 = 2.267\times10^{-2}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，$c_2 = 1.740\times10^{-2}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$。在另一次实验中，把丙酮与苯(4)及 2.0 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ KCl 水溶液(3)共同振荡。在平衡时 $c_3 = 1.817\times10^{-2}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，$c_4 = 2.227\times10^{-2}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，若在纯水的溶液里，丙酮的活度系数 $\gamma_1 = 1$，求在 KCl 水溶液中丙酮的活度系数。

解 丙酮在 4 种溶液中的化学势分别为 μ_1、μ_2、μ_3、μ_4，相平衡时，$\mu_1=\mu_2$，$\mu_3=\mu_4$。

根据 $\mu_i = \mu_i^\square(T,p,c_1^\ominus) + RT\ln(a_i/a_i^\ominus)$

故 $\mu_2^\square - \mu_1^\square = -RT\ln[(a_2/a_2^\ominus)/(a_1/a_1^\ominus)]$

$\mu_4^\square - \mu_3^\square = -RT\ln[(a_4/a_4^\ominus)/(a_3/a_3^\ominus)]$

因 $\mu_1^\square = \mu_3^\square$，$\mu_2^\square = \mu_4^\square$，故 $a_1^\ominus = a_3^\ominus$，$a_2^\ominus = a_4^\ominus$

$$\frac{a_2/a_2^\ominus}{a_1/a_1^\ominus} = \frac{a_4/a_4^\ominus}{a_3/a_3^\ominus} \quad 或 \quad \frac{a_2}{a_1} = \frac{a_4}{a_3} \quad 或 \quad \frac{\gamma_2 c_2}{\gamma_1 c_1} = \frac{\gamma_4 c_4}{\gamma_3 c_3}$$

$$\gamma_3 = \frac{\gamma_1\gamma_4 c_1 c_4}{\gamma_2 c_2 c_3}$$

令 $\gamma_1 = 1$，$\gamma_2 \approx \gamma_4$，即得

$$\gamma_3=\frac{c_1c_4}{c_2c_3}=\frac{2.267\times10^{-2}\times2.227\times10^{-2}}{1.740\times10^{-2}\times1.817\times10^{-2}}=1.597$$

这里应把握住二点，同一溶质相平衡时在两相的化学势相等；多种组分时，同一溶质在同一种溶剂中 T、p 相同时标准态应近似相同。如丙酮在纯水中及在 KCl 的稀水溶液，尽管作 Henry 定律的曲线斜率可能会有极微小差别，但近似相等不致引起显著误差。

四、液液平衡求活度及活度系数

例 5 将两种不完全混合的液体一起摇动，可得饱和溶液，以 γ_A^α、γ_A^β、γ_B^α、γ_B^β 代表此二组分在二相的活度系数，以 x_A^α 代表 A 在 α 相中的摩尔分数，证明

$$x_A^\alpha(\gamma_A^\alpha\gamma_B^\beta-\gamma_A^\beta\gamma_B^\alpha)=\gamma_A^\beta(\gamma_B^\beta-\gamma_B^\alpha)$$

解 这是二组分液液平衡体系（不属分配定律）

二相平衡时 $\mu_A^\alpha=\mu_A^\beta \qquad \mu_B^\alpha=\mu_B^\beta$

以纯物质为标准态 $a_A^\alpha=a_A^\beta \qquad a_B^\alpha=a_B^\beta$

即 $$\gamma_A^\alpha x_A^\alpha=\gamma_A^\beta x_A^\beta \tag{1}$$

$$x_B^\alpha\gamma_B^\alpha=x_B^\beta\gamma_B^\beta \tag{2}$$

或 $$(1-x_A^\alpha)\gamma_B^\alpha=(1-x_A^\beta)\gamma_B^\beta \tag{3}$$

(1) $\times\gamma_B^\beta$ $$x_A^\alpha\gamma_A^\alpha\gamma_B^\beta=x_A^\beta\gamma_A^\beta\cdot\gamma_B^\beta \tag{4}$$

(3) $\times\gamma_A^\beta$ $$\gamma_B^\alpha\gamma_A^\beta-x_A^\alpha\gamma_B^\alpha\gamma_A^\beta=\gamma_B^\beta\gamma_A^\beta-x_A^\beta\gamma_B^\beta\gamma_A^\beta \tag{5}$$

(4)+(5)，得 $$x_A^\alpha(\gamma_A^\alpha\gamma_B^\beta-\gamma_A^\beta\gamma_B^\alpha)=(\gamma_B^\beta-\gamma_B^\alpha)\gamma_A^\beta$$

这是液液部分互溶体系活度系数之相互关系式。

参考资料及课外阅读资料

1. 傅鹰著．化学热力学导论．北京：科学出版社，1963
2. 登比 K G 编著．化学平衡原理．戴冈夫，谭曾振，韩德刚译．北京：化学工业出版社，1985
3. 屈德扬．关于溜冰问题的物理化学解释．物理化学教学文集(二)．北京：高等教育出版社，1991
4. 周其凤，王新久著．液晶高分子．北京：科学出版社，1994
5. 赵慕愚．相律的应用及其进展．长春：吉林科学技术出版社，1988
   相图中有关紧邻相区及其边界的若干基本概念．物理化学教学文集(一)、(二)．北京：高等教育出版社，1992
6. 高自立，孙思修，沈静兰编著．溶剂萃取化学．北京：科学出版社，1991
7. 徐光宪主编．稀土(上)第七、八章．北京：冶金工业出版社，1995

8. Phelps C L, Smart N G, Wai C M. Past, Present, and Possible Future Applications of Supercritcal Fluid Extraction Technology. J Chem Educ. 1996, 73 (12):1163～1168
9. 刘艳,刘大壮,曹涛．超临界化学反应的研究进展．化学通报,1997,6:1～5
10. 胡红旗,陈鸣才等．超临界 CO_2 流体的性质及其在高分子科学中的应用。化学通报,1997,12:20～26
11. 叶于浦,顾菡珍,郑朝贵等．无机物相平衡(无机化学丛书第十四卷). 北京：科学出版社,1997
12. Socrest Don. Osmotie pressure and the effect of gravity on solution. J Chem Educ. 1996,73:998
13. 高执棣．渗透平衡的三种效应及渗透温概念．大学化学,1991,6(4):17
14. 蔡文娟．丰富并深化相平衡图的热力学内涵．大学化学,1993,8(3):15
15. 巩育军,薛元英．相平衡体系的通用关系式及其应用．大学化学,1996,11 (6):54
16. 朱吉庆．热力学过剩函数与相图计算．大学化学,1990,5(3):39
17. Kildahl N K. Journey around a phase diagrams. J Chem Educ. 1994,71:1052
18. 邝生鲁,蒋子铎,贡长生．低温固液相变贮能．化学通报,1985,6:35

习　题

1. 乙酰乙酸乙酯($CH_3COCH_2COOC_2H_5$)是精细有机合成的重要试剂,它的蒸气压方程为

$$\lg(p/p^\ominus)=\frac{-2\,588}{T}+B$$

此试剂在正常沸点 454 K 时部分分解,但在 343 K 是稳定的,问 343 K 减压蒸馏提纯时,分压应降到多大？并求该试剂的摩尔汽化焓与正常沸点下的摩尔汽化熵。[1.43 kPa, 49.6 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, 109 $\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$]

2. 钨在 2 600 K 与 3 000 K 的蒸气压分别为 7.21×10^{-5} Pa 和 9.17×10^{-2} Pa。

(1) 钨的摩尔升华焓；

(2) 在抽真空的条件下,将钨在 3 200 K 不断加热,请求钨的升华速率(即单位面积的钨在 1 秒内所升华的质量)。

注:固体或液体物质的升华速率 μ 由下式计算 $\mu=p\left(\dfrac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{1}{2}}$,其中 p 为固体或液体物质的蒸气压。M 为摩尔质量。实际上,金属、无机盐等不易挥发物质的蒸气压就是通过升华速度的测定求算出来的。

[(1)785.3 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, (2)$6.89\times10^{-6}\mathrm{g\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}}$]

3. 六氟化铀固体(s)和液体(l)的蒸气压方程分别为

$$\lg(p^{s}/p^{\ominus}) = 7.767 - \frac{2\ 559.5\ \mathrm{K}}{T}$$

$$\lg(p^{l}/p^{\ominus}) = 4.659 - \frac{1\ 511.3\ \mathrm{K}}{T}$$

(1) 求算六氟化铀的三相点温度和压力;

(2) 求算六氟化铀在三相点的 $\Delta_s^g H_m$、$\Delta_s^l H_m$、$\Delta_s^g H_m$ 以及 $\Delta_s^g S_m$、$\Delta_s^l S_m$、$\Delta_s^g S_m$。

[(1) 337.26 K,150.6 kPa;(2)28.94 kJ·mol^{-1},20.07 kJ·mol^{-1},49.01 kJ·mol^{-1};85.81 J·K^{-1}·mol^{-1},59.51 J·K^{-1}·mol^{-1},145.31 J·K^{-1}·mol^{-1}]

4. 对于液体常用 Trouton 规则来估算汽化焓,Trouton 规则是"在气液相中分子形态相同、正常沸点时,大多数液体物质的摩尔汽化熵值约为 87 J·K·mol^{-1}"。今已知,丙烯沸点为 225.7 K,请求算阳光下(~333 K)需耐多高的压力的储罐才能确保安全。[~2.94 kPa]

5. 纯金在 1 336 K 熔化,在 3 133 K 沸腾,$\Delta_l^g H_m$(3 133 K) = 343 kJ·mol^{-1},$C_{p,m}$(Au,l) = 29.3 J·K^{-1}·mol^{-1},试求从熔点到沸点间金的蒸气压与温度之关系。

$$[\ln(p/p^{\ominus}) = -1.02\ln(T/\mathrm{K}) - 44455/(T/\mathrm{K}) + 22.4]$$

6. 试从下列数据绘出醋酸之相图。固态有 α、β 两种形式,它们均比液体密,且 β 比 α 更密,α 型在 1 210 Pa 蒸气压和 290 K 下熔化,液体正常沸点为 319 K,液体及 α、β 于 200 MPa 和 328 K 下达到平衡。

7. 试绘制 N_2 在低温下的相图,N_2 有三个晶格形式,三相点为 44.5 K、471 kPa,其体积变化为

	$\gamma \to \alpha$	$\gamma \to \beta$	$\alpha \to \beta$
ΔV/cm^3·mol^{-1}	0.165	0.208	0.043
ΔS/J·K^{-1}·mol^{-1}	1.25	5.88	4.59

在 p°、36 K 时,$\alpha \to \beta$ 之 ΔV/cm^3·mol^{-1} = 0.22,ΔS/J·K^{-1}·mol^{-1} = 6.52。

8. 求液氦相图中 λ 线之斜率,已知低三相点 T_t = 2.19 K,比容 V = 6.84 cm^3·g^{-1},He(Ⅰ)及 He(Ⅱ)的热容 C_p 及膨胀系数 α 分别为 C_p(He, Ⅰ) = 5.02 J·K^{-1}·g^{-1},α(He, Ⅰ) = 0.02 K^{-1},C_p(He, Ⅱ) = 12.1 J·K^{-1}·g^{-1},α(He, Ⅱ) = −0.04 K^{-1}。[-7.9×10^6 Pa·K^{-1}]

9. CO_2 的临界温度为 304.2 K,临界压力为 7 386.6 kPa,三相点为 216.4 K、517.77 kPa,熔点随压力增加而增高。

(1) 请画出 CO_2 的 $p-T$ 相图,并指出各相区的相态;

(2) 在 298 K 下,装 CO_2 液体的钢瓶中压力为多大?

(3) 若将贮存有 CO_2 的钢瓶的阀门迅速打开(即可视为绝热),逸出大气中

CO_2 将处于什么状态？(实验室中获得干冰的原理)

(4) 若缓慢打开阀门(等温)，逸出大气中的 CO_2 又将处于什么状态？

[(2) 6 383.5 kPa]

10．凝固点降低实验的用途十分广，如能决定固溶体中分子的形态，测定金属的摩尔熔化焓及纯度等，因为比高温实验要容易一些。已知铅熔点为 600.5 K，$\Delta_s^l H_m^* = 5\ 121\ J\cdot mol^{-1}$。

(1) 求铅的摩尔凝固点降低常数 K_f，并与非金属溶剂的 K_f 比较可得什么重要结论；

(2) 100 g Pb 中含有 1.08 g Ag 的溶液，其凝固点为 588.2 K。求银在铅中的相对分子质量，银在铅中是否以单原子形式存在？

(3) 在 100 g Pb 中含有 2.5 g Ag，凝固点为 573 K，求算 Pb 的摩尔熔化焓，并与表值对照。

[(1)121.3 $K\cdot kg\cdot mol^{-1}$；(2) $M_r(Ag) = 106.5$，单原子；(3) $\Delta_s^l H_m^*(Pb) = 5\ 233.7\ J\cdot mol^{-1}$]

11．市场上出售的防冻剂乙二醇 $C_2H_4(OH)_2$，其密度 $\rho = 1.12\ g\cdot cm^{-3}$。为了防止在 258 K 时汽车水箱的水冻结，请按理想溶液的规律，估算在 16 dm^3 的汽车水箱中需加入多大体积的纯乙二醇与水？273 K 时，冰的摩尔熔化焓 $\Delta_s^l H_m^{\ominus} = 6\ 009.5\ J\cdot mol^{-1}$，计算时假设它为常数，水的比容为 1 $cm^3\cdot g^{-1}$，水与乙二醇的相对分子质量分别为 18 与 62。[$V(H_2O) = 11.05\ dm^3$，V(乙二醇) = 4.96 dm^{-3}]

12．人血凝固点为 272.59 K，请求血在 310.15 K 时的渗透压。[790 kPa]

13．萘在 CS_2 中不同温度下的溶解度如下：

T/K	283	293	298	303
w(质量分数)	0.275	0.363	0.410	0.460

(1) 作 $\lg x - \frac{1}{T}$ 图，求出萘的摩尔微分溶解焓与萘的 $\Delta_s^l H_m^*$ 值比较；

(2) 298 K 下，萘在苯、氯苯、和乙醇中的溶解度 x 分别为 0.292、0.313、0.024。请根据理想溶液的固体溶解度公式，求算萘在 298 K 下的溶解度 x 值，将它与前述的三个实验值比较说明什么问题。萘的熔点为 353.4 K，$\Delta_s^l H_m^* = 18.891\ kJ\cdot mol^{-1}$。

[(1)16.87 $kJ\cdot mol^{-1}$，(2)0.303]

14．在 298 K 时，0.1 $mol\cdot dm^{-3}$ NH_3 的 $CHCl_3$ 溶液上，NH_3 的蒸气压为 4 433 Pa，0.05 $mol\cdot dm^{-3}$ NH_3 的水溶液上，NH_3 的蒸气压 887 Pa。求 NH_3 在水与

$CHCl_3$ 二液体间的分配系数。[2.50]

提示：NH_3 在 H_2O 与 $CHCl_3$ 二液体间达平衡时，二液相上 NH_3 的蒸气压是相等的，对两液相分别用亨利定律，即得

$$p_{NH_3} = k_{H_2O}c_{H_2O} = k_{CHCl_3}c_{CHCl_3}$$

故分配系数为
$$K = \frac{c_{H_2O}}{c_{CHCl_3}} = \frac{k_{CHCl_3}}{k_{H_2O}}$$

其中，k_{H_2O}、k_{CHCl_3} 为 Henry 系数，c_{H_2O}、c_{CHCl_3} 分别为 NH_3 在 H_2O 与 $CHCl_3$ 中的体积摩尔浓度。

15. 298 K 时，纯水的蒸气压为 2 338 Pa，某一水溶液上水蒸气的平衡压力为 2 133 Pa。求该溶液中水的活度。已知水的 $\Delta_s^l H_m^\ominus(273\ \mathrm{K}) = 6.008\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，请求上述溶液在 101.325 kPa 下的凝固点（计算中可作合理的近似）。[$T = 264$ K]

16. 今有 B 溶于 A 的稀溶液，设在其凝固点结晶出来的固体是 B 在 A 中的固态溶液，若 Raoult 定律对固液两相皆适用，求凝固点与二溶液组成的关系。[$\ln(a_A^l/a_A^s) = (\Delta_s^l H_m/R)\{1/T_f - 1/T\}$]

17. 纯 $\delta-$Fe 熔点为 1 808 K，$\Delta_s^l H_m(\delta-\mathrm{Fe}, 1\ 808\ \mathrm{K}) = 15.36\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，$C_{p,m}^l - C_{p,m}^s = \Delta_s^l C_{p,m}(\mathrm{Fe}) = 1.26\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$，在 1 673 K，$x_{Fe} = 0.870$，Fe－FeS 液体混合物与 $\delta-$Fe（固体）呈相平衡，求液相中铁的活度系数。[提示：以 1 673 K的过冷液体铁为参考态，$\gamma = 1.059$]

18. 已知水的冰点降低常数 $K_f = 1.86\ \mathrm{K \cdot kg \cdot mol^{-1}}$，而 K_f'(苯) $= 5.12\ \mathrm{K \cdot kg \cdot mol^{-1}}$，今有 0.90 g 醋酸溶于 50 g 水中，凝固点为 -0.558 ℃，而 2.321 g 醋酸溶于 100 g 苯中，凝固点较纯苯时低 0.97 ℃，分析醋酸在水及苯中之分子形态，并根据所得结果计算醋酸在水及苯中之分配系数表达式。

[在苯中是二聚体，$K = (c_{HAC}^{H_2O})^2/c_{HAC}^{B}$]

19. 含有溶质 A 的质量为 m 的 1 kg 溶剂沸点升高 ΔT_b，已知沸点升高常数为 K_b，但 A 在该溶剂中发生部分二聚，即 $2A \rightleftharpoons A_2$，试证明浓度平衡常数 K_c 为

$$K_c = \frac{K_b(K_b m - \Delta T_b)}{(2\Delta T_b - K_b m)^2}$$

20. 请用平衡法或微元法导出溶液渗透压公式

$$\Pi = -RT\ln(a_A)/V_m^*(\mathrm{A})$$

其中，a_A 为溶液中溶剂 A 的活度，$V_m^*(\mathrm{A})$是液态 A 的摩尔体积。

29.00 g NaCl 溶于 100 g 水中所形成的溶液，在 373.15 K 的蒸气压为

82.88 kPa,水在 373.15 K 的比容为 1.043 $cm^3 \cdot g^{-1}$,NaCl 和 H_2O 的摩尔质量分别为 58.44 $g \cdot mol^{-1}$与 18.02 $g \cdot mol^{-1}$。求 373.15 K 下溶液中水的活度系数以及溶液的渗渗压。[$a_{H_2O}=0.818$, $\gamma_{H_2O}=0.819$, $\Pi=3.317\times10^7$ Pa]

21. 苯与萘的正常熔点分别为 278.5 K 与 352.9 K,标准摩尔熔化焓分别为 9.837 $kJ \cdot mol^{-1}$与 19.08 $kJ \cdot mol^{-1}$。设苯与萘形成理想溶液。

(1) 请画出苯－萘体系在 101.325 kPa 下的 $T-x$ 相图;

(2) 求出该体系的低共熔点的温度和组成。

[(2) $T=269.6$ K, $x_B=0.867$]

22. CCl_4 之临界温度为 283.1 ℃,其液体和蒸气密度 ρ_l 和 ρ_g 于不同温度之值如下:

t/℃	100	150	200	250	270	280
ρ_l/$g \cdot cm^{-3}$	1.434 3	1.321 5	1.188 8	0.998 0	0.866 6	0.763 4
ρ_g/$g \cdot cm^{-3}$	0.010 3	0.030 4	0.074 2	0.175 4	0.271 0	0.339 7

CCl_4 的临界摩尔体积为多少?自实验得知,ρ_l 与 ρ_g 之平均密度受温度变化之影响不大,可用下式表示:

$$(\rho_l+\rho_g)/2 = At + B$$

A 与 B 为常数,将平均密度外推到临界温度即临界密度。

[$\rho_c=0.559\,9$ $g \cdot cm^{-3}$, $V_{m,c}=274.7$ $cm^3 \cdot mol^{-1}$]

23. 在研究甲苯的热物理性质时,Goodwin(1989)提出固液共存曲线方程为

$$p/p^\ominus = p_3/p^\ominus + 100\times(5.60+11\,727x)x$$

此处 $x=T/T_3-1$,且三相点为 $T_3=178.15$ K, $p_3=0.436\,2$ μbar。液气共存曲线方程为

$$\ln(p/p^\ominus) = -10.418/y+21.157-15.996y+14.015y^2 \\ -5.012\,0y^3+4.722\,4(1-y)^{1.70}$$

此处 $y=T/T_c=T/593.95$ K。

(1) 作固液及气液相分界曲线;

(2) 求甲苯的标准熔点和沸点;

(3) 计算标准摩尔汽化焓,已知在正常沸点时,$V_m^l=0.12$ $dm^3 \cdot mol^{-1}$, $V_m^g=30.3$ $dm^3 \cdot mol^{-1}$。

[(2)178.18 K,383.6 K,(3)33.0 $kJ \cdot mol^{-1}$]

24. 3－甲基苯胺(MP)与甘油在室温下配溶液,在不同组成时加热,发现在 θ_1 时溶液混浊,而 θ_2 时又清亮了。

w(MP)/%	18	20	40	60	80	85
θ_1/K	327	291	281	283	292	298
θ_2/K	326	363	393	391	356	326

依据以上数据构作相图，并指出最低和最高临界温度，当在 333 K 以 MP 滴加到甘油中发生什么现象。[T_{uc} = 395 K, T_{lc} = 281 K]

25. N_2 和 O_2 混合物在低温下测得其气、液相的平衡组成如下，$p_{总}$ = 101.3 kPa。

T/K	77.3	78	80	82	84	86	88	90.2
$x(O_2)$/%	0	10	34	54	70	82	92	100
$y(O_2)$/%	0	2	11	22	35	52	73	100
$p^*(O_2)$/kPa	20.5	22.8	30.0	39.2	50.3	63.9	80.1	101.3

根据以上数据作温度组成图，并计算 O_2 在每一个组成时之活度系数，根据相图阐述空气分离为 N_2 和 O_2 技术的理论原理。

[T/K　78　80　82　84　86　88　90.2

γ　0.889　1.092　1.053　1.007　1.005　1.003　1.00]

26. 今收集了二个相图，其中 $CaO-SiO_2$ 由 Taylar J R 和 Dinsdale A T 于 1990 年公布，而 $SrO-Nd_2O_3$ 由 Lesh－chenko P P 于 1982 年公布，请讨论以下问题。

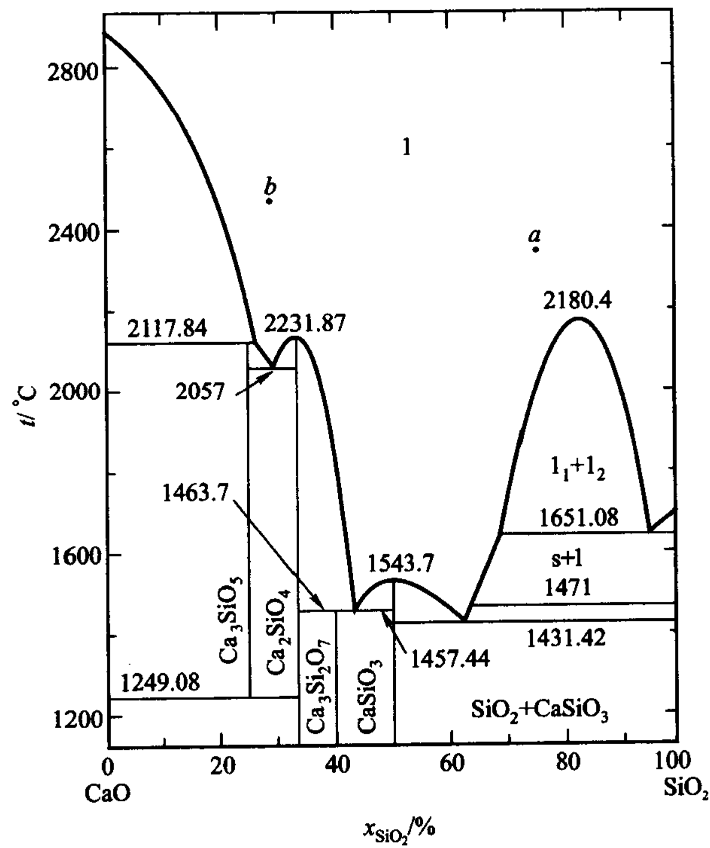
(1) 分析相图是由哪几种基本相图组成或演变而得的？由此可否得出任何复杂的相图都并不“复杂”。

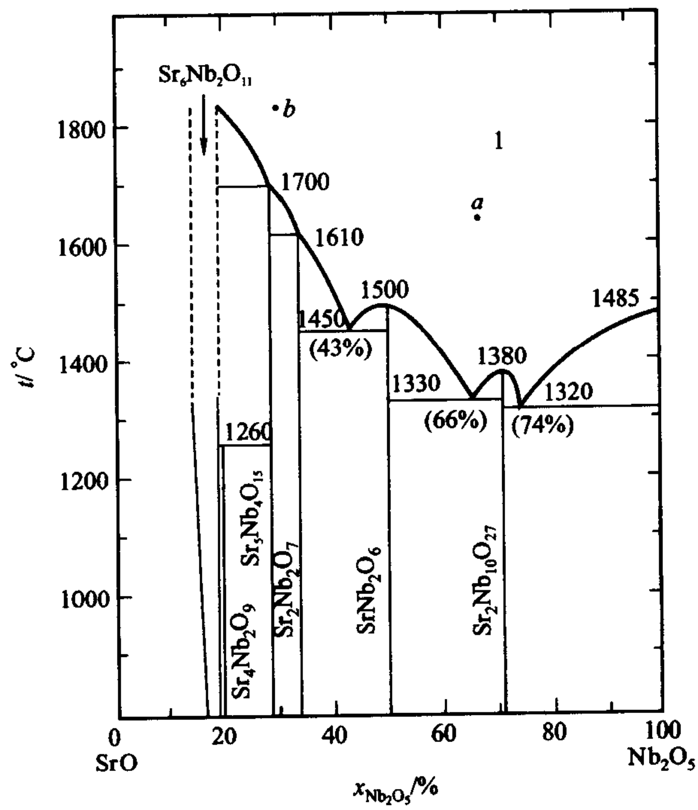
(2) 把各相区标出数字(1,2,…)、各线和点标出英文字母(A,B,…)，然后列表分析各相区之相态、自由度数、各该相图中存有多少个单组分体系？

(3) 相图中组成为 a、b 的溶液缓慢冷却时画出步冷曲线，并将相态变化标在步冷曲线上。

27. 实测 Mg－Si 体系在不同组成下的步冷曲线得到下列数据。

Si 的质量/%	曲线最初转折温度 T/K	曲线成水平的温度 T/K
0	—	924
3	—	911
20	1 273	911
37	—	1 375
45	1 343	1 223
57	—	1 223
70	1 423	1 223
85	1 563	1 223
100	—	1 693


2800
2400
2000
1600
1200
t/°C
1
b
a
2117.84
2231.87
2057
2180.4
1463.7
1_1+1_2
1651.08
1543.7
s+1
1471
1457.44
1431.42
1249.08
Ca_3SiO_5
Ca_2SiO_4
$Ca_3Si_2O_7$
$CaSiO_3$
$SiO_2+CaSiO_3$
0 20 40 60 80 100
CaO
SiO_2
$x_{SiO_2}/\%$


$Sr_6Nb_2O_{11}$
1800
1600
1400
1200
1000
t/°C
b
1
a
1700
1610
1500
1485
1450
(43%)
1380
1330
1320
(66%)
(74%)
1260
$Sr_5Nb_4O_{15}$
$Sr_2Nb_2O_7$
$SrNb_2O_6$
$Sr_2Nb_{10}O_{27}$
$Sr_4Nb_2O_9$
0 20 40 60 80 100
SrO
Nb_2O_5
$x_{Nb_2O_5}/\%$

(1) 请绘出 Mg－Si 体系相图，并确定 Mg 和 Si 生成的化合物的化学式；

(2) 将 5 kg 含 Si 85%(质量分数)的溶液冷却到 1 473 K 时，体系中有哪两相存在？两相各重多少？

(3) 将 Mg 和 Si 的溶液冷却(不论什么组成)，能否得到 Si 和 Mg 的共晶？

[(1) Mg_2Si，(2) $w_{Si(s)}=3kg$，$w_{Si-Mg(l)}=2kg$，(3) 否]

28. NaCl 与 H_2O 可生成水合物 $NaCl\cdot2H_2O$，各物质在固相完全不互溶，$NaCl\cdot2H_2O$ 在 -9 ℃分解为 NaCl 与质量分数为 27% 的水溶液，NaCl 与水之低共熔温度为 -21.1 ℃，溶液组成为 23.3%(质量分数)的 NaCl。

(1) 请画出 NaCl－H_2O 体系的等压相图，并将各相区的组分数、相态、自由度数列出；

(2) 北极爱斯基摩人根据季节的变换，从海水中取出淡水，根据相图分析其科学依据，如能从海水中取淡水，试计算 1 000 kg 海水能取出淡水的最大量是多少？已知海水的组成为含 NaCl2.5%(质量分数)。

[(2)893 kg]

29. 请根据以下实验数据画出乙酸乙酯(1)与乙醇(2)的二组分体系相图，若用 $x_1=0.25$ 的液体混合物可否经分馏得到纯乙酸乙酯？x_1 为液相组成，y_1 为气相组成。

t/℃	78.3	76.6	75.5	73.9	72.8	72.1	71.8
x_1	0.000	0.050	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500
y_1	0.000	0.102	0.187	0.305	0.389	0.457	0.516
t/℃	71.8	71.9	72.2	73.0	74.7	76.0	77.1
x_1	0.540	0.600	0.700	0.800	0.900	0.950	1.000
y_1	0.540	0.576	0.644	0.726	0.837	0.914	1.000

30. 请根据以下实验数据画出固液平衡相图(Mn－Ni)，设 Mn 和 Ni 在固相、液相完全互溶，且分子形态相同，数据中 w(Ni)/% 是液相中 Ni 的质量分数，w'(Ni)/% 是固相组成。

t/℃	1260	1200	1150	1100	1050	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450
w(Ni)/%	0.00	0.04	0.08	0.13	0.22	0.45	0.58	0.64	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.96	1.00
w'(Ni)/%	0.00	0.07	0.12	0.18	0.29	0.45	0.54	0.62	0.68	0.73	0.78	0.83	0.88	0.94	1.00

31. 请根据以下数据画出 V_2O_5－Yb_2O_3 二组分体系相图。熔点 $T_f(V_2O_5)=958$ K，$T_f(Yb_2O_3)=2\,683$ K，其中生成二个化合物：(1) $YbVO_4$，熔点为 2 193 K，且与 V_2O_5 在 943 K 生成低共熔物。(2) $Yb_8V_2O_{17}$，分解温度为 2 173 K，分解后的液相为含 $Yb_2O_3$76.5%(摩尔分数，下同)，固相为纯 Yb_2O_3，二个化合物之间有一低共熔物(含 Yb_2O_3 为 60%)、温度为 1 923 K。$Yb_8V_2O_{17}$有 α 及 β 二种

晶态，$\alpha \rightarrow \beta$ 之转变温度为 1 723 K。低温时，β 型稳定。分析相图中各相区之相态及自由度。

32. $Cs_2O - Ce_2O_3 - P_2O_5$ 是三组分体系，由于生成 $CsPO_4$ 及 CeP_3O_4 稳定化合物，因此可构作 $CsPO_4 - CeP_3O_4$ 二组分体系相图，请根据以下实验结果画出二组分体系相图。CeP_3O_4 之熔点为 1 256 ℃，$CsPO_4$ 之熔点为 730 ℃，且固态有二种晶型，低温时 β 态稳定，$\alpha \rightarrow \beta$ 转变温度为 480 ℃，$CsPO_4$ 及 CeP_3O_4 生成一化合物 $CsCeP_4O_8$，在 890 ℃ 时分解为纯固体 CeP_3O_4 及 33%（摩尔分数）CeP_3O_4 之溶液，$CsPO_3$ 与 $CeCsP_4O_8$ 在 665 ℃ 得到一低共熔物，组成为含 CeP_3O_4 5%。固态物质完全不互溶。请根据相图概论中的原则，分析所作的相图是否合理？如低共熔型及转熔型的三相连结线有什么特点，各相区之相态及自由度是否与相区交错规则符合，有几个单组分体系相图。自由度为零之相区是哪几个？

7 非平衡态热力学

前面各章讨论的热力学规律是建立在平衡态基础上的，而且是特殊的平衡态，如忽略力场所引起的不均匀性的、各相宏观性质均匀的平衡态。由实践总结的规律(如四个热力学基本定律)及由此推演出的一系列相平衡、化学平衡的规律，在实践上及理论上发挥了巨大的指导作用。然而，平衡态只是非平衡态的一种极限状态，是理想化的状态，自然界实际上大都是非平衡态，平衡态规律有助于非平衡态理论的建立与深化。另外，平衡态热力学应用范围毕竟是有限的，如存在引力场与不考虑引力场时规律大不一样，在远离平衡态时耗散结构的建立是无序向有序发展，与平衡态热力学所指方向为有序到无序完全相反。尽管非平衡态热力学近期有了较大发展，论述专著也不少，但在本课程中尚难系统完整地介绍非平衡态热力学所取得的全部成果，本章将由近平衡态到远离平衡态的顺序介绍若干问题。

§7.1 局域平衡假设

近几十年来，热力学研究方向之一是把平衡态热力学的方法扩展到非平衡态的研究中去，如体系与环境的划分、用热力学变量 T、p、V 等来描述热力学状态、状态函数改变量的计算来确定变化的方向及限度等。由于平衡态理论和方法转变到非平衡态最关键的问题是如何描述非平衡态、定义非平衡态热力学函数。只要体系确定，无论体系处在平衡态或非平衡态，体积 V、物质的量 n、内能 U 都是确定的，但对于熵 S、温度 T、压力 p 等在平衡态中有明确意义的热力学量，在非平衡态时就不能照搬了，为此采用局域平衡假设的方法，即：将偏离

平衡态不远的体系在概念上划分为一个个子体系(元胞),它在宏观上可小到一个点,但在微观上包含有足够多的分子(简而言之,宏观小、微观大),当某一局域在 $t+\mathrm{d}t$ 时刻达到平衡(注意:整体的平衡尚未建立),则该元胞的热力学状态(温度 T、压力 p 等)即可代表 t 时刻该元胞非平衡态的热力学状态,元胞的热力学函数也就确定,此即局域状态参量和局域热力学函数,如整体的熵就是对局域熵的加和。

应特别指出,局域平衡假设只适用于近平衡态的非平衡体系,也就是对非平衡态有一定限制,如扰动不大、分子碰撞传能速率大于某不可逆过程速率,对化学反应则应符合 $\varepsilon_a/(k_B T)>5$(ε_a 为活化能),对大多数 273～1 000 K 的反应是能满足这一条件的。

§7.2　熵产生与熵流:熵产生原理及平衡方程

1945 年,Prigogine 在 Clausius 的"非补偿热"及 1920 年 De Eonder 提供的"熵产生"概念基础上,将热力学第二定律推广到任意体系(包括开放体系),给出了一个普遍形式的表述:

任一体系在平衡态都有一个状态函数熵存在,它是广度量。当体系经任一过程后,体系熵的改变可分为两项贡献之和,即

$$\mathrm{d}S=\mathrm{d_e}S+\mathrm{d_i}S \tag{7.2.1}$$

$\mathrm{d_e}S$ 是体系与环境通过边界(图 7.2.1)进行能量及物质交换时进入体系的熵流(entropy flow),它无确定的正负号。$\mathrm{d_i}S$ 是由于体系内部的不可逆过程(例如扩散、热传导、化学反应等)所引起的熵产生(entropy production)。

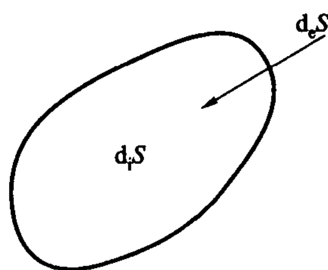


图 7.2.1

熵产生原理:"体系内的熵产生不能为负值。熵产生在可逆过程中为 0,在不可逆过程中总大于 0"。用数学式表示为

$$\mathrm{d_i}S\geqslant 0\quad\begin{pmatrix}>\text{不可逆过程}\\=\text{可逆过程}\end{pmatrix} \tag{7.2.2}$$

这就是推广了的热力学第二定律的熵表述,它只推广到开放体系。关于非平衡态,在近平衡态时,利用局域平衡假设,对非平衡态体系中任一局域部分熵有定义,整个体系的熵就是对局域熵的加和。现对熵流项作一简要的分析。体系的任一广度量 L 一般具有下列形式的平衡方程:

$$\frac{dL}{dt}=\frac{d_eL}{dt}+\frac{d_iL}{dt} \tag{7.2.3}$$

式中 t 为时间,$\frac{dL}{dt}$为体系 L 的变化速率,$\frac{d_eL}{dt}$为 L 通过边界、进入体系内的速率,$\frac{d_iL}{dt}$为 L 在体系内部的产生速率。

这种平衡方程对隔离、封闭、开放体系以及 L 是否为守恒量都能适用。

对于广度量熵的平衡方程为

$$\frac{dS}{dt}=\frac{d_eS}{dt}+\frac{d_iS}{dt} \tag{7.2.4}$$

作功可引起熵产生,但不引起熵流。因此,只有热流与物质流才对熵流有贡献。故熵流项的一般形式为

$$\frac{d_eS}{dt}=\sum_{i=1}^{K}\frac{1}{T_i}\frac{\delta Q_i}{dt}+\sum_{j=1}^{r}S_j\frac{dn_j}{dt} \tag{7.2.5}$$

式中$\frac{\delta Q_i}{dt}$为 T_i 时热量流入体系的速率,$\frac{dn_j}{dt}$为物质 j 流入体系的速率,S_j 为物质 j 的偏摩尔熵。这样,熵平衡方程就可写成为

$$\frac{dS}{dt}=\sum_{i=1}^{K}\frac{1}{T_i}\frac{\delta Q_i}{dt}+\sum_{j=1}^{r}S_j\frac{dn_j}{dt}+\frac{d_iS}{dt} \tag{7.2.6}$$

现在,我们将它以及它的几个重要特例列于下表:

体　系	熵 平 衡 方 程
任意体系	$\frac{dS}{dt}=\sum_{i=1}^{K}\frac{1}{T_i}\frac{\delta Q_i}{dt}+\sum_{j=1}^{r}S_j\frac{dn_j}{dt}+\frac{d_iS}{dt}$
封闭体系	$\frac{dS}{dt}=\sum_{i=1}^{K}\frac{1}{T_i}\frac{\delta Q_i}{dt}+\frac{d_iS}{dt}$
绝热开放体系	$\frac{dS}{dt}=\sum_{j=1}^{r}S_j\frac{dn_j}{dt}+\frac{d_iS}{dt}$
绝热封闭体系 或隔离体系	$\frac{dS}{dt}=\frac{d_iS}{dt}\geqslant 0$
定态体系	$\frac{dS}{dt}=\sum_{i=1}^{K}\frac{1}{T_i}\frac{\delta Q_i}{dt}+\sum_{j=1}^{r}S_j\frac{dn_j}{dt}+\frac{d_iS}{dt}=0$

由于$\frac{d_eS}{dt}$可正可负,而$\frac{d_iS}{dt}\geqslant 0$,因此可得如下的结论:

(1) 绝热封闭体系或隔离体系的熵永不减少,可逆过程熵不变,不可逆过程熵增加。这就是熵增加原理。

(2) 体系向外流出的熵(或说体系得负熵流)却好抵消体系内的熵产生,即 $-\frac{d_eS}{dt}=\frac{d_iS}{dt}$,此时体系就处于定态。

(3) 若负熵流大于熵产生,即 $-\frac{d_eS}{dt}>\frac{d_iS}{dt}$,此时体系的熵减少。依据熵的统计意义,体系将变得更加有序,出现有序化的结构。

熵产生原理不仅把熵增加原理作为特例包括在内,更重要的是它已成为广义热力学派(以 Glansdorff 和 Prigogine 为代表)创建非平衡态热力学的出发点。

§7.3 热传导和化学反应的熵产生率[1]

对于定态,各处熵密度(单位体积的熵产生率 σ)$d_iS/Vdt=d_is/dt=\sigma$ 相等,故:

$$\frac{ds}{dt}=\frac{d_es}{dt}+\frac{d_is}{dt}=\frac{d_es}{dt}+\sigma=0 \tag{7.3.1}$$

$$\sigma=\frac{d_is}{dt}=-\frac{d_es}{dt} \tag{7.3.2}$$

一、热传导方向的熵产生率

体系中有一体积元 $\Delta V=\Delta X\Delta Y\Delta Z$。温度梯度沿 Z 方向,在时间 Δt 内热量 ΔQ_A 从面 A 流入,热量 ΔQ_B 从面 B 流出,设过程是稳态的,温度分布不随时间而改变。因此,必须满足 $\Delta Q_A=|\Delta Q_B|=\Delta Q$,从而

$$\begin{aligned}\frac{d_es}{dt}&=\left(\frac{\Delta Q_A}{T_A}-\frac{\Delta Q_B}{T_B}\right)\frac{1}{\Delta t}\\&=\frac{\Delta Q}{\Delta t}\left(\frac{1}{T_A}-\frac{1}{T_B}\right)\\&=\frac{-\Delta Q}{\Delta t}\frac{d}{dZ}\left(\frac{1}{T}\right)\Delta Z\\&=\frac{1}{T^2}\frac{dT}{dZ}\frac{\Delta Q}{\Delta t}\Delta Z\end{aligned} \tag{7.3.3}$$

式中 $T=(T_A+T_B)/2$,且由于 $\Delta V=\Delta X\Delta Y\Delta Z$,故熵产生率

$$\sigma=-\frac{1}{\Delta V}\frac{d_es}{dt}=-\frac{1}{T^2}\frac{dT}{dZ}\frac{\Delta Q}{\Delta t}(\Delta X\Delta Y)^{-1}$$

在近平衡态时,线性傅里叶热导定律成立,即

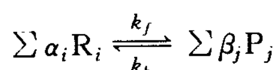
$$\frac{\Delta Q}{\Delta t}=-\kappa\frac{dT}{dZ}\Delta X\Delta Y \qquad (\kappa\text{ 为热导系数})$$

$$\sigma_{热导}=\kappa\left(\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}Z}\right)^2 \tag{7.3.4}$$

由于 $\kappa>0$，故 $\sigma_{热导}>0$，即热导的熵产生率一定大于零。

二、化学反应的熵产生率

等温等压下进行化学反应：



$$\sum \alpha_i \mathrm{R}_i \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \sum \beta_j \mathrm{P}_j$$

根据反应速率 r 的定义（单位体积内反应进度 ξ 对时间的微商），在体积元 ΔV 内，$r=\frac{\mathrm{d}\xi}{\Delta V\mathrm{d}t}$，可得：

$$\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}=\{k_f\prod[\mathrm{R}_i]^{\alpha_i}-k_b\prod[\mathrm{P}_j]^{\beta_j}\}\Delta V \tag{7.3.5}$$

式中$[\mathrm{R}_i]$、$[\mathrm{P}_j]$分别代表反应物和产物的浓度。

$$\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}=\Delta Vk_f\prod[\mathrm{R}_i]^{\alpha_i}\left\{1-\frac{k_b\prod\limits_j[\mathrm{P}_j]^{\beta_j}}{k_f\prod\limits_i[\mathrm{R}_i]^{\alpha_i}}\right\} \tag{7.3.6}$$

根据化学反应等温式 $\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}=\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}^\ominus+RT\ln\frac{\prod\limits_j[\mathrm{P}_j]^{\beta_j}}{\prod\limits_i[\mathrm{R}_i]^{\alpha_i}}=\left(\frac{\partial G}{\partial\xi}\right)_{T,p}=-\mathscr{A}$，$\mathscr{A}$ 为化学反应亲合势，可得

$$\mathscr{A}=RT\ln\frac{K_c}{\prod[\mathrm{P}_j]^{\beta_j}/\prod[\mathrm{R}_i]^{\alpha_i}},\qquad K_c=\frac{k_f}{k_b}$$

代入式(7.3.6)，可得

$$\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}=\Delta Vk_f\prod[\mathrm{R}_i]^{\alpha_i}(1-\mathrm{e}^{-\mathscr{A}/RT}) \tag{7.3.7}$$

今考虑体系某一体积元 $\Delta V=\Delta X\Delta Y\Delta Z$，在单位时间内由纯反应物进入体积元内发生化学反应引起的熵变为 $-\Delta_\mathrm{r}S_\mathrm{m}^\ominus\mathrm{d}\xi/\mathrm{d}t-\mathrm{d}\Delta_\mathrm{mix}S/\mathrm{d}t$，由于化学反应有热效应，为使体积元内恒温，在单位时间内向体积元输送热量 $Q=\Delta_\mathrm{r}H_\mathrm{m}^\ominus\mathrm{d}\xi/\mathrm{d}t$，因而从环境流入体积元的熵流为

$$\frac{\mathrm{d_e}s}{\mathrm{d}t}=-\Delta_\mathrm{r}S_\mathrm{m}^\ominus\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}-\frac{\mathrm{d}\Delta_\mathrm{mix}s}{\mathrm{d}t}+\frac{Q}{T} \tag{7.3.8}$$

可以证明

$$\frac{\mathrm{d}\Delta_\mathrm{mix}s}{\mathrm{d}\xi}=-R\ln\left\{\frac{\prod\limits_j[\mathrm{P}_j]^{\beta_j}}{\prod\limits_i[\mathrm{R}_i]^{\alpha_i}}\right\} \tag{7.3.9}$$

代入式(7.3.8)

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d_e}s}{\mathrm{d}t} &= \left[-\Delta_r S_m^{\ominus} + \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{T} + R\ln\left(\frac{\prod_j [\mathrm{P}_j]^{\beta_j}}{\prod_i [\mathrm{R}_i]^{\alpha_i}}\right)\right]\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \\
&= \left(\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{T} + R\ln\frac{\prod_j [\mathrm{P}_j]^{\beta_j}}{\prod_i [\mathrm{R}_i]^{\alpha_i}}\right)\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \\
&= \left[-R\ln K_c + R\ln\left(\frac{\prod_j [\mathrm{P}_j]^{\beta_j}}{\prod_i [\mathrm{R}_i]^{\alpha_i}}\right)\right]\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \\
&= -\frac{\mathscr{A}}{T}k_f \prod_i [\mathrm{R}_i]^{\alpha_i}(1-\mathrm{e}^{-\mathscr{A}/RT})\Delta V \\
&= -Rk_f \prod [\mathrm{R}_i]^{\alpha_i}\frac{\mathscr{A}}{RT}(1-\mathrm{e}^{-\mathscr{A}/RT})\Delta V
\end{aligned} \tag{7.3.10}
$$

由此可得由于化学反应所引起的单位体积的熵产生率 σ_R：

$$
\sigma_R = Rk_f \prod [\mathrm{R}_i]^{\alpha_i}\frac{\mathscr{A}}{RT}(1-\mathrm{e}^{-\mathscr{A}/RT}) \tag{7.3.11}
$$

若体系处于近平衡态，$\mathscr{A} \ll RT$，则 $\mathrm{e}^{-\mathscr{A}/RT} \approx 1-\mathscr{A}/RT$，式(7.3.11)可简化为

$$
\sigma_R = Rk_f \prod [\mathrm{R}_i]^{\alpha_i}\left(\frac{\mathscr{A}}{RT}\right)^2 > 0 \tag{7.3.12}
$$

应该指出，存在局域平衡假设的条件下，热传导、扩散等过程中线性的傅里叶热导定律和菲克扩散定律往往是成立的，但是对化学反应 $\mathscr{A} \ll RT$ 往往不成立，故化学反应容易突破线性区而走向更复杂的非线性区。

§7.4　热力学力与流[2]

对于一个处于平衡态的化学体系，温度一致则无热量的传递，平衡时电动势为零则无净电流，化学亲合势为零则无宏观上的化学反应发生，这里显然存在着一种势函数推动某种流(过程的速率)。例如，温度势$\left[-\nabla\left(\frac{1}{T}\right)\right]$引起热传导，电池电动势引起电流、化学势的负梯度$\left[-\nabla\left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right]$引起扩散、化学反应亲合势$(\mathscr{A}\rho/T)$不为零引起化学反应趋向化学平衡。

在研究不可逆过程时，将势函数称为热力学力 X_J(简称为力)，由此引起的不可逆过程的速率称为流 J_j。若只有一种力 X_1 存在，与它共轭的流为 J_1，则 X_1 决定了 J_1 的方向，说明力与流之间存在着内在联系。在大量实验基础上总结出一个线性规律，或在力 X 较小，特别是近平衡态时遵守下述规律：

$$J = LX \tag{7.4.1}$$

比例系数 L 称为唯象系数，常见的几种力与流的线性关系列于下表。

表 7.4.1 热力学力与流的线性关系

热力学力 X	流 J	线性规律	唯象系数
电动势 E	电流 I	欧姆定律 $I = LE$	电导 L
温度梯度 $-\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$	热流 J_Q	傅里叶定律 $J_Q = -\kappa\left(\frac{dT}{dZ}\right)$	热导率 κ
化学亲合势 $\frac{\mathscr{A}}{T}$	反应速率 r	一级动力学(近平衡如驰豫)	速率常数 k
化学势负梯度 $-\nabla\left(\frac{\mu_i}{T}\right)$	扩散流 J_D	费克定律 $J_D = -D\left(\frac{d\rho}{dZ}\right)$	扩散系数 D

在非平衡态体系，发生不可逆过程往往使用熵产生率的概念来分析实际过程，为了计算熵产生率 σ，可表达成如下力与流乘积的线性形式，如

$$\sigma = \frac{d_i s}{dt} = J_1X_1 + J_2X_2 + \cdots \tag{7.4.2}$$

如上节讨论化学反应的总熵产生率，在式(7.3.8)中列出三项：由纯化学反应的熵产生、混合过程的熵产生、由于化学反应热效应需补偿热而产生的热传导熵产生。

由于 $J = LX$，而 $\sigma = JX$，由此可得

$$\sigma = LX^2 \tag{7.4.3}$$

式(7.4.3)表明，熵产生率表达成力 X 的二次形式，§7.3 节的计算结果正是如此。

表 7.4.2 流、力与熵产生的关系

过程	流 J	力 X	系数	熵生产率 σ
热传导	$\frac{1}{\Delta X\Delta Y}\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\kappa\frac{dT}{dZ}$	$-\frac{1}{T^2}\frac{dT}{dZ}$	κT^2	$\kappa\left(\frac{1}{T}\frac{dT}{dZ}\right)^2$
化学反应	$J = \frac{1}{\Delta V}\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_f}{R^2}\prod_i [R_i]^{a_i}\frac{\mathscr{A}}{T}$	$\frac{\mathscr{A}}{T}$	$\frac{k_f}{R^2}\prod_i [R_i]^{a_i}$	$\frac{k_f}{R^2}\prod_i [R_i]^{a_i}\left(\frac{\mathscr{A}}{T}\right)^2$

热传导过程的熵产生与 $\frac{1}{T}\frac{dT}{dZ}$ 的二次方成正比，而化学反应的熵产生与 $\frac{\mathscr{A}}{T}$ 的二次方成正比。

§7.5 Onsager倒易关系

若体系内部存在多种不可逆过程,且互有影响,则一个热力学力对多种流产生影响,如既存在温差势和扩散势时,各自对扩散流及热流均产生作用,因此,可将不可逆过程的线性关系表述为

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + \cdots \tag{7.5.1}$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + \cdots \tag{7.5.2}$$

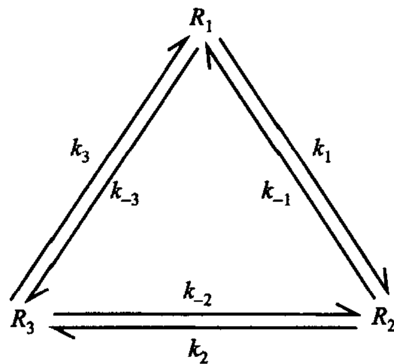
L_{11}、L_{12}、L_{21}、L_{22}为两种不可逆过程耦合的唯象系数。1931年,Onsager发表了唯象系数对称的论文,提出

$$L_{kl} = L_{lk} \tag{7.5.3}$$

式(7.5.3)称为Onsager倒易关系。它表明,无论是哪一种性质的力与流,在耦合过程中,流与力的作用具有对易的性质,互相交换位置而不改变结果。或者说,由 X_1 热力学力的存在而引起的流 J_k 的影响与另一个流J_1 的存在引起的力 X_k 的影响是对易的,就其影响而言是具有同等的作用。Onsager是从微观可逆性原理(参见化学动力学有关章节)推导这一关系的,实际上Onsager倒易关系的有效范围可超出近平衡态范围。所以,Onsager例易关系是不可逆过程热力学中的基本的关系式。

Onsager倒易关系可通过多种方式(热力学、统计热力学、动力学)证明,现择其一种证明如下。

设有一三角反应,分别写出三个反应的速率 r 和化学反应亲合势 $\mathscr{A}$:



$$\left.\begin{aligned} r_1 &= k_1R_1 - k_{-1}R_2 & \mathscr{A}_1 &= \mu_1 - \mu_2 \\ r_2 &= k_2R_2 - k_{-2}R_3 & \mathscr{A}_2 &= \mu_2 - \mu_3 \\ r_3 &= k_3R_3 - k_{-3}R_1 & \mathscr{A}_3 &= \mu_3 - \mu_1 \end{aligned}\right\} (1)$$

为书写简便,上述式中以 R_1、R_2、R_3 分别代表浓度[R_1]、[R_2]、[R_3]。显然,上述三个化学反应亲合势的方程式只有二个是独立的,即 $\mathscr{A}_3 = -(\mathscr{A}_1 + \mathscr{A}_2)$。若以 σ 表示单位体积的熵产生率,则整个反应体系中的熵产生为

$$\sigma=\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{3}r_k\mathscr{A}_k=\frac{1}{T}[(r_1-r_3)\mathscr{A}_1+(r_2-r_3)\mathscr{A}_2] \tag{2}$$

把 $\mathscr{A}_1/T$ 与 $\mathscr{A}_2/T$ 当作独立的热力学力 X_1 和 X_2，相应的热力学流 J_1 和 J_2 为

$$X_1=\mathscr{A}_1/T,\quad J_1=r_1-r_2$$
$$X_2=\mathscr{A}_2/T,\quad J_2=r_2-r_3 \tag{3}$$

当循环反应处在平衡时的唯象关系为

$$\mu_{R_1,e}=\mu_{R_2,e}=\mu_{R_3,e} \tag{4}$$

$$\mathscr{A}_{1,e}=\mathscr{A}_{2,e}=\mathscr{A}_{3,e}=0 \tag{5}$$

$$r_{1,e}=r_{2,e}=r_{3,e}=0 \tag{6}$$

(4)式、(5)式、(6)式是精细平衡原理，满足统计力学微观可逆性原理的要求。即在平衡条件下，任何分子过程的正逆过程有相同的平均速率，即

$$k_1R_{1,e}=k_{-1}R_{2,e},\quad k_2R_{2,e}=k_{-2}R_{3,e},\quad k_3R_{2,e}=k_{-3}R_{1,e}$$

今体系稍偏离平衡态，则

$$R_1=R_{1,e}+\Delta_1,\quad R_2=R_{2,e}+\Delta_2,\quad R_3=R_{3,e}+\Delta_3 \tag{7}$$

在满足 $|\Delta_1|/R_{1,e}\ll 1$，$|\Delta_2|/R_{2,e}\ll 1$，$|\Delta_3|/R_{3,e}\ll 1$ 时，则

$$r_1=k_1\Delta_1-k_{-1}\Delta_2,\ r_2=k_2\Delta_2-k_{-2}\Delta_3,\ r_3=k_3\Delta_3-k_{-3}\Delta_1$$

$$\begin{aligned}\mathscr{A}_1&=\mu_{R_1}-\mu_{R_2}\\&=\mathscr{A}_{1,e}+RT\ln(1+\Delta_1/R_{1,e})-[\mathscr{A}_{2,e}+RT\ln(1+\Delta_2/R_{2,e})]\approx RT(\Delta_1/R_{1,e}-\Delta_2/R_{2,e})\\&=\frac{RT}{k_1R_{1,e}}(k_1\Delta_1-k_{-1}\Delta_2)=\frac{RT}{k_1R_{1,e}}r_1\end{aligned} \tag{8}$$

由(8)式，可得

$$r_1=\frac{k_1R_{1,e}}{RT}\mathscr{A}_1 \tag{9}$$

同理可得

$$r_2=\frac{k_2R_{2,e}}{RT}\mathscr{A}_2 \tag{10}$$

$$r_3=\frac{k_3R_{3,e}}{RT}\mathscr{A}_3=-\frac{k_3R_{3,e}}{RT}(\mathscr{A}_1+\mathscr{A}_2) \tag{11}$$

根据(3)式

$$J_1=r_1-r_3=\frac{k_1R_{1,e}+k_3R_{3,e}}{R}\frac{\mathscr{A}_1}{T}+\frac{k_3R_{3,e}}{R}\frac{\mathscr{A}_2}{T}=L_{11}X_1+L_{12}X_2 \tag{12}$$

$$J_2=r_2-r_3=\frac{k_3R_{3,e}}{R}\frac{\mathscr{A}_1}{T}+\frac{k_2R_{2,e}+k_3R_{3,e}}{R}\frac{\mathscr{A}_2}{T}=L_{21}X_1+L_{22}X_2 \tag{13}$$

对照(3)式,可得唯象系数

$$L_{11}=\frac{k_1R_{1,e}+k_3R_{3,e}}{R},\quad L_{22}=\frac{k_2R_{2,e}+k_3R_{3,e}}{R}$$

$$L_{12}=\frac{k_3R_{3,e}}{R}=L_{21} \tag{14}$$

(14)式证实了 Onsager 倒易关系成立。

当然还可应用统计力学进行更严格的数学证明,以上证明更为化学工作者所易于理解和熟悉。

§7.6　化学反应耦合的条件

在局域平衡假设的前提下,根据热力学基本方程,在体系处于近平衡态,任一宏观小、微观大的局域内具有下述关系:

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V+\sum\mu_i\mathrm{d}n_i \tag{7.6.1}$$

又根据化学反应亲合势的定义及化学反应热力学基本方程(化学平衡),当有 ρ 个反应同时发生时,可得

$$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p+\sum_{\rho}\left(\sum\nu_{\mathrm{B},\rho}\mu_{\mathrm{B}}\right)\mathrm{d}\xi_\rho$$

$$\mathscr{A}_\rho=-\left(\frac{\partial G}{\partial\xi_\rho}\right)_{T,p,\rho'\neq\rho}=-\sum\nu_{\mathrm{B},\rho}\mu_{\mathrm{B}}$$

又

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V-\sum_{\rho}\left(\sum\nu_{\mathrm{B},\rho}\mu_{\mathrm{B}}\right)\mathrm{d}\xi_\rho$$

可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial\xi_\rho}\right)_{U,V,\rho'\neq\rho}=-\frac{\sum\nu_{\mathrm{B},\rho}\mu_{\mathrm{B}}}{T}=\frac{\mathscr{A}_\rho}{T} \tag{7.6.2}$$

对于局域内的某个反应:

$$\mathrm{d_e}S=\frac{\delta Q}{T}(\text{熵流}),\quad \mathrm{d_i}S=\frac{\mathscr{A}\mathrm{d}\xi_\rho}{T}(\text{熵产生}) \tag{7.6.3}$$

熵产生率 σ 为

$$\sigma=\frac{\mathrm{d_i}S}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathscr{A}\mathrm{d}\xi_\rho}{T\mathrm{d}t}=\frac{\mathscr{A}}{T}r>0 \tag{7.6.4}$$

式中 r 为化学反应速率(物质量随时间的改变率);由于 $T>0$,故 $\mathscr{A}$ 与 r 为同号。

若体系内存在 ρ 个反应,则有

$$\frac{1}{T}\sum \mathscr{A}_{\rho} r_{\rho} > 0 \tag{7.6.5}$$

若只有两个反应,式(7.6.5)可写为

$$\mathscr{A}_1 r_1 + \mathscr{A}_2 r_2 > 0 \tag{7.6.6}$$

在化学反应耦合(化学平衡,5.6.2)中,要使一个 $\mathscr{A}<0$ 的反应进行,必须有一个 $\mathscr{A}>0$ 的反应与其耦合,这是反应耦合的热力学条件。从式(7.6.6)可知,要满足熵产生率大于零的要求且真正能实现,还有两个反应速率 r_1 及 r_2 匹配的要求。

§7.7 最小熵产生原理[3]

线性非平衡态热力学中的最小熵产生原理是 Prigogine 于 1945 年确立的,它所要解决的是非平衡态的稳定性问题。平衡态热力学只能说明隔离体系的熵在不可逆过程中随时间变化而趋于极大(图 7.7.1(a)),达到稳定的平衡态;最小熵产生原理是非平衡态的不可逆过程,熵产生率随时间而降低并趋向于定值(图 7.7.1(b)),处于非平衡定态。以下对此作一简要介绍。

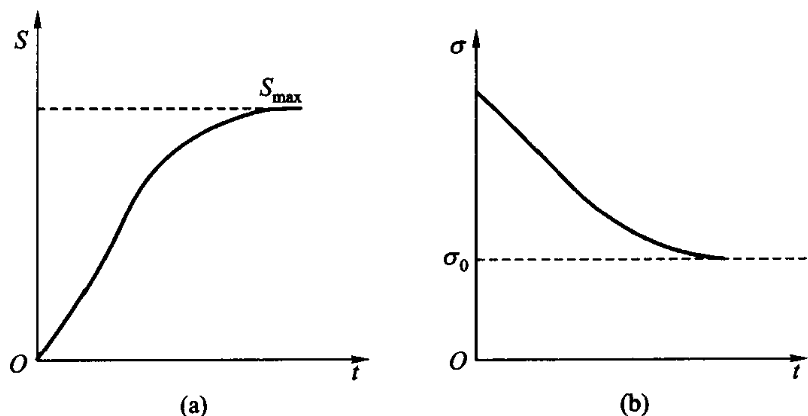


图 7.7.1 (a) 平衡态熵增加原理,(b) 线性区熵产生的时间变化

什么是非平衡定态?举例来说,有一包含有两种组分的混合物流体,两端强加一恒定温差的热源,体系中同时存在一个引起热传导的力 X_q 和一个引起扩散的力 X_d、相应的热导流 J_q 和扩散流 J_d,由于只有强加的、恒定的热导力 X_q,因此 X_d 及 J_d 可自由发展,结果会导致一种状态:$J_d=0$,但 J_q 仍存在,且不随时间变化,即达到非平衡定态,按照熵产生的一般表达式,可得

$$\sigma = J_q X_q + J_d X_d \tag{7.7.1}$$

若热传导及扩散过程满足线性关系

$$\left.\begin{aligned} J_q &= L_{qq}X_q + L_{qd}X_d \\ J_d &= L_{dq}X_q + L_{dd}X_d \end{aligned}\right\} \tag{7.7.2}$$

当 Onsager 倒易关系成立，即 $L_{qd} = L_{dq}$，则

$$\sigma = L_{qq}X_q^2 + 2L_{qd}X_qX_d + L_{dd}X_d^2 \tag{7.7.3}$$

由于 X_q(热导力)恒定，X_d(扩散力)自由变化，则

$$(\partial\sigma/\partial X_d)_{X_q} = 2(L_{dq}X_q + L_{dd}X_d) = 2J_d \tag{7.7.4}$$

在定态 $J_d = 0$，则

$$(\partial\sigma/\partial X_d)_{X_q} = 0, \quad (\partial^2\sigma/\partial X_d^2)_{X_q} = 2L_{dd} > 0,$$

此即定态熵产生为极小值。

热导力 X_q 是温度梯度$\nabla\left(\frac{1}{T}\right)$，扩散力 X_d 是化学势的负梯度$\left[-\nabla\left(\frac{\mu_j}{T}\right)\right]$，化学反应力 X_r 是化学反应亲合势$(\mathscr{A}/T)$。如体系有 m 种化学组分，经历 α 种反应，同时存在热传导和扩散过程，则熵产生率为

$$\sigma = J_q \cdot \nabla\left(\frac{1}{T}\right) - \sum_{j=1}^{m} J_j \nabla\left(\frac{\mu_j}{T}\right) + \sum_{\rho=1}^{\alpha} r_\rho\left(\frac{\mathscr{A}_\rho}{T}\right) \tag{7.7.5}$$

式中 r_ρ 为第 ρ 个反应的速率，J_j 为 j 组分的扩散流密度，J_q 为热流密度，且存在下列关系：

$$\left.\begin{aligned} J_q &= L_{qq}\nabla\left(\frac{1}{T}\right) - \sum L_{qj}\nabla\left(\frac{\mu_j}{T}\right) \\ J_j &= L_{jd}\nabla\left(\frac{1}{T}\right) - \sum_i L_{ji}\nabla\left(\frac{\mu_j}{T}\right) \\ r_\rho &= \sum L_{\rho\rho'}\left(\frac{\mathscr{A}_{\rho'}}{T}\right) \end{aligned}\right\} \tag{7.7.6}$$

且满足 Onsager 关系：

$$L_{qj} = L_{jq}, \qquad L_{ij} = L_{ji}, \qquad L_{\rho\rho'} = L_{\rho'\rho}$$

体系的总熵产生为

$$\sum s=\int_V \sigma \mathrm{d}V \geqslant 0$$

利用边界条件恒定，$\partial(1/T)/\partial t$ 及 $\partial(\mu_i/T)/\partial t$ 均为零，可得非平衡态熵产生的下列特性：

$\sum s>0$

$\mathrm{d}\sum s/\mathrm{d}t=0$ （在定态）

$\mathrm{d}\sum s/\mathrm{d}t<0$ （偏离定态）

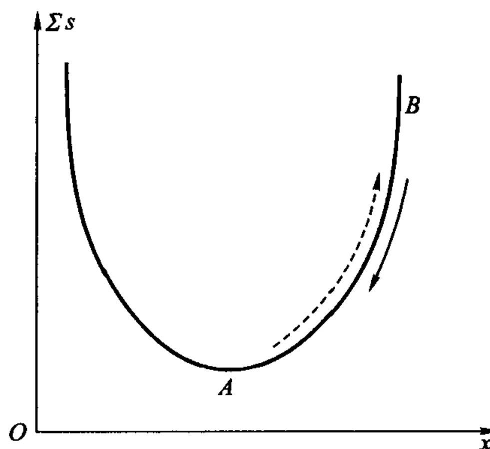


图 7.7.2

最小熵产生原理说明，在非平衡态热力学线性区，非平衡态是稳定的，如图 7.7.2，当体系处在某一定态（A 点），由于涨落使体系沿虚线偏离定态 A 到 B 态。根据最小熵产生原理，则 $\sum s_B>\sum s_A$，且 $(\mathrm{d}\sum s/\mathrm{d}t)_B<0$，即体系熵产生随时间减少，最后返回到 A 态，在数学上表现为收敛性。这个过程犹如围绕平衡态涨落行为一样总是随时间衰减，非平衡定态是稳定的，因此不会形成时空有序的结构。即使强加的初始条件是有序的，随时间的推移，任何有序的结构将会消失，发展为一种无序的定态。

最小熵产生原理比线性唯象关系所依赖的条件更苛刻。不仅要求 Onsager 倒易关系成立，还假定唯象系数为常数。因此熵产生最小原理不是普适的，即使在非平衡态的线性区，也不能肯定定态总是稳定的。

最小熵产生原理反映了非平衡态在能量耗散上的一种“惯性”行为，当外界迫使系统离开平衡态时，系统中要进行不可逆过程，从而要引起能量的耗散，但在这种条件下，系统总将选择一个能量耗散最小的方式，即熵产生最小的状态。系统不会离开线性区，不会形成时空有序结构，自组织现象不可能发生。

§7.8 耗散结构[1]

一个与外界进行能量和物质交换的开放系统远离平衡态时，当某些参量或约束条件（如化学反应亲合势、温度梯度、化学势梯度等）超出某一阈值时，系统的不同组分间存在非线性的相互作用，从原有的无序状态转变为时间上、空间上或功能上的有序状态，此即耗散结构。简而言之，是在开放和远离平衡的条件下，在与外界环境交换能量和物质的过程中，通过能量耗散过程和内部的非线性动力学机制来形成和维持宏观的时空有序结构。

根据以上总的介绍，可把耗散结构归纳为以下几方面的特征：

(1) 耗散结构形成于开放系统中，它要靠外界供应能量和物质才能维持。可以肯定，耗散结构的形成，由无序到有序，意味着熵的降低，根据 $dS = d_eS + d_iS$，产生耗散结构的系统必有熵产生，即 $d_iS > 0$，要想使系统熵降低，必须存在负熵流，即 $d_eS < 0$，而且 $|d_eS| > d_iS$。例如，动物食用高度有序的低熵大分子——蛋白质及矿物质和水等，排泄出无序的高熵小分子粪便、CO_2 等，就有可能维持比平衡态熵低的状态。地球表层的自然地理系统、生态系统和人类生态系统是三大耗散结构，但也是人类获取低熵物质、维持高度智能的低熵状态的环境。

(2) 只有当某些参量或控制条件超过某一阈值(临界值)时耗散结构才能出现。耗散结构形成在远离热力学平衡态，超出不可逆过程线性规律适用的范围，进入非线性区域的非平衡态，有人称之为非线性非平衡热力学，由于引入了时间变量，故有人又称之为非线性动力学，名称不同，实质上是一回事。

以激光为例，当泵浦给系统的能量低于某一阈值，系统中发射的光子频率和相位是无序的，没有相干性，当提高到阈值以上时，产生自组织现象，各发射光子的原子协调行动，发射频率和相位一致的相干光波，即激光。

(3) 耗散结构具有时空结构。振荡反应(参见化学动力学部分)是最典型的例子。将 $KBrO_3$、$CH_2(COOH)_2$、$Ce(SO_4)_2$ 及 H_2SO_4 混合物加以搅拌，溶液组成是均匀的，结构是无序的，然而经过某一诱导期后，从电势－时间图上表现出有节律的升降，颜色在红色或蓝色间交替变化，如果将实验放在玻璃皿中进行，则出现一种有规律的时空结构的化学螺旋波、同心圆式的化学靶图。同样的现象在生物界也存在，这发生在无生命和有生命的系统看来不是巧合，而是存在着某种共同的规律。

(4) 耗散结构虽远离平衡态，但又是稳定的，它不受任何小扰动的破坏。平衡态是分子水平上的平衡结构，而自组织现象是宏观时空有序结构。远离平衡态是产生不稳定性的必要条件，对于描述非线性的动力学方程，既具有不稳定的特解以描述失稳现象，又允许有稳定的特解，以描述在宏观时间间隔内可观测到的时空有序状态。具有这种特征的微分方程是非线性的，而又包括适当的非线性反馈，如 BZ 振荡反应中两个中间体的自催化模型。又如，生物化学中的酶催化剂，一是作为复杂的蛋白质酶的催化活性受条件的影响很敏感，二是被催化的反应物也会影响到酶的活性，这也是反馈过程。

生命的发生、物种的进化、宇宙的演化都是从低级到高级、从无序到有序、从无结构到有结构，这些都与热力学第二定律所决定的方向完全相反，非平衡态热力学、耗散结构理论找到了这种矛盾根据。正是由于 Prigogin 卓越的开创性工作，而于 1977 年获得诺贝尔化学奖。

还应指出,耗散结构理论所用的数学方法包括决定论和概率论。决定论就是一般的因果关系,有因必有果,而概率论是通过主方程和模型确定发生率,决定论与概率论似乎是两大对立的方法,而前述研究的有序与无序似乎又是互相对立的规律。但是,20世纪后半世纪兴起的混沌科学则是探索复杂现象的无序中的有序和有序中的无序,混沌学科是研究过程的科学、演化的科学,混沌的研究认为世界是一个有序与无序的统一,稳定性和不稳定性的统一,确定性和随机性的统一,自相似性和非自相似性的统一,混沌研究跨越了学科的界限,其普适性、标度律、自相似性、分形……等概念和方法正超越原来数理学科的背景,走进化学、生物学、地学、医学乃至社会科学的广阔天地,或者说一个比耗散结构理论更高层次、更普遍的混沌科学将会对复杂的自然与社会问题提供更一般性的规律与认识,应该给予密切的关注。

§7.9 关于熵和热寂说

在第一章关于平衡态热力学中介绍的热力学第二定律,明确了自然过程演化的方向性,是由非平衡态变为平衡态、由温度不均到温度均匀、由有序到无序、由低熵到高熵直至平衡态时的最大熵……应该说,热力学第二定律的确立是自然科学的一大成就,从理论到实际(如对工业革命的影响)的作用是巨大的,然而就在当时及以后却出现了一种消极的论调。1867年,Clausius在"论热力学第二定律"中提出:"在所有一切自然现象中,熵的总值永远只能增加,不能减少……宇宙的熵力图达到某一最大值,……宇宙越接近这个极限状态,宇宙就越消失继续变化的动力,最后当宇宙达到这个状态时,宇宙就不能再发生任何大的变动,这时宇宙将处于某种惰性的死的状态中。"Helmholtz认为:"第二定律意味着整个宇宙最终将处于温度均匀的状态……自此以后,宇宙将陷入永恒的静止状态。"以至于大物理学家Lorentz悲观地说出"我很悔恨,我没能在这些矛盾出现的五年前死去"的论调。以上论点一般称之为"热寂说",又称"热死论"。热寂说一出,在社会上引起极大震动,因为它是基于严谨科学预言的"世界末日"。由热寂说而引起的悲观情绪蔓延为一种社会问题,不仅自然科学家,更有人文学者,把热力学第二定律当作社会堕落的渊薮,因为它断言,一切都不能免于从有序走向无序,从整齐走向混乱,美国历史学家亚当斯称"这条原理只意味着废墟的体积不断增大。"甚至有人更延伸说:"热力学第二定律表明人种将从坏变得更坏,最终都要灭绝。"一时间,该定律成了社会声誉最坏的定律。

长期以来,科学家、哲学家……都为解决此矛盾提出了各种批判的论点。如Boltzmann提出:"热平衡伴随涨落现象,而后者是不遵守热力学第二定律的"。

恩格斯提出:“放射到太空中的热一定有可能通过某种途径(指明这一途径是以后自然科学的课题)转变为另一种运动形式,在这种运动形式中,还能够重新集结和活动起来。”这在当时能得出这些见解已属不易,但不能令人信服。有一种论点认为,只要运动不灭成立,就不会热死,其论述为“既然粒子都是永恒地运动的,那么,就不可能设想由这些粒子所构成的体系反而会处在绝对不变的状态之中。”这种观点站不住脚,因为运动有发展的运动(如生物物种的演化)和非发展的运动(如钟摆振荡),热力学中第一定律讲的是运动不灭,第二定律是关于发展方向,利用第一定律不能排除第二定律的热死结论。

随着科学技术的发展,特别是宇宙大爆炸学说兴起,就有可能逐步认清宇宙演化的规律,以及关于自引力体系的热力学与不考虑引力场的热力学的本质差别,才能有说服力地批判热寂说的错误,也就是说这种批判必须是以最新的科学发现为依据。

§7.10 宇宙为何不热死?

对热寂说的批判,在国际上自20世纪60年代以来发生了根本性的转变,这是由于20世纪中叶发现了3K的宇宙背景辐射,使大爆炸宇宙模型已成为天体物理学家公认的标准模型(关于这个模型,本书不拟详细讨论,请参阅章末所列参考资料)。

大爆炸宇宙模型认为:宇宙初期是处在高温高密度的“热粥”(极高温的辐射和某些种类的粒子),随着宇宙的膨胀密度减少、温度下降,在微观上形成核子、原子核、原子、分子(从较简单的无机分子到高级的生物大分子),在宏观上在万有引力的作用下演化出银河系、超星系团、星系团、星系、恒星、太阳系和地球,在地球上又演化出生物,直到出现人类这样的智慧生物和他们组成的愈来愈发达的社会。

可以认为,整个宇宙的演化是由均匀到不均匀、由无序向有序、由无结构到有结构、由简单到复杂、由低级向高级的进化式的发展,完全不同于热寂说所描绘的那种退化式的演化。这里根本的问题是忽视了引力场在宇宙演化中的作用,万有引力使宇宙根本没有平衡态。以下分几个方面加以论证。

7.10.1 温度为何不均匀? 绝热膨胀下的粒子与辐射[4]

空间有两类物质,一种是辐射(光子),一种是粒子(中子、质子等重子),各自温度为 T_r 和 T_m,按照纯热力学规律,应该是由 $T_r \neq T_m$ 变为 $T_r = T_m$,但按膨胀的背景空间加热力学,则可以证明必然是由 $T_r = T_m$ 变为 $T_r \neq T_m$,且 $T_r >$

T_m，现证明如下。

设宇宙的膨胀是绝热的，则热力学第一定律为 $dU = -pdV$，其根据为选一个典型区，虽有外界，但宇宙处处均匀，故可代表整个宇宙，设 p_r 为辐射压，n 为粒子数密度，m 为粒子的静质量，并设 ρ 为密度，c 为光速。现将分别从粒子与辐射两个方面来证明。

	粒子	辐射
能量密度：	$\varepsilon_m = \rho_m c^2$	$\varepsilon_r = \rho_r c^2$
物态方程：	$\varepsilon_m - nmc^2 = \frac{3}{2}nkT_m$	$p_r = \frac{1}{3}\varepsilon_r$ (7.10.1)
	$p_m = nkT_m$	

绝热膨胀下的粒子：

$$dU_m = d\left(\frac{4}{3}\pi R^3 \varepsilon_m\right) = -nkT_m d\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)$$

$$d(R^3\varepsilon_m) = -nkT_m d(R^3)$$

$$d(R^3 nmc^2) + d\left(R^3 \cdot \frac{3}{2}nkT_m\right) = -nkT_m d(R^3)$$

因为粒子数守恒 $dN = d\left(\frac{4}{3}\pi R^3 n\right) = 0$

故 $n \propto R^{-3}$，且 m、c 为常数，可得

$$\frac{3}{2}R^3 n d(T_m) = -nT_m d(R^3)$$

$$\frac{3}{2}\frac{dT_m}{T_m} = -\frac{dR^3}{R^3}$$

$$T_m \propto \frac{1}{R^2} \qquad (7.10.2)$$

绝热膨胀下的辐射：

$$dU_r = d\left(\frac{4}{3}\pi R^3 \varepsilon_r\right) = -p_r d\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)$$

$$R^3 d\varepsilon_r + \varepsilon_r d(R^3) = -\frac{1}{3}\varepsilon_r d(R^3)$$

$$\frac{d\varepsilon_r}{\varepsilon_r} = -\frac{4}{3}\frac{d(R^3)}{R^3}$$

$$\varepsilon_r \propto \frac{1}{R^4}$$

因为 $\varepsilon_r \propto T_r^4$（辐射热力学）

$$T_r \propto \frac{1}{R} \qquad (7.10.3)$$

根据式(7.10.2)及式(7.10.3)，随着宇宙的膨胀，R 增大，辐射温度将降低，且反比于宇宙的尺度因子 R，粒子的温度 T_m 也将降低，但反比于宇宙的尺度因子 R 的平方。

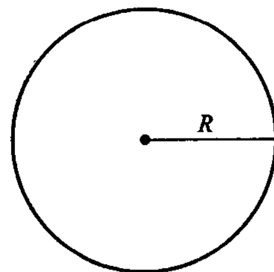


图 7.10.1 宇宙典型区

由上不难得到，即使开始时 $T_r = T_m$，但宇宙膨胀使 R 增加，T_r 下降得慢，T_m 下降得快，致使 $T_r > T_m$，意即宇宙膨胀使本来温度相等的状态变为温度不均的状态。这与热力学第二定律预言的完全相反。于是可说，宇宙的膨胀使宇宙免于热死。

以上论证中导致 $T_r \neq T_m$ 的结论是把粒子与辐射

两种成分分别独立求解热力学方程。对于热平衡体系,热力学中要求各种成分温度一样,但解答出现温差,岂不矛盾。宇宙膨胀学认为,达到热平衡需要一定的时间,辐射与粒子间要经过一定时间相互作用后才能达到温度均衡,但若达到均衡所需的时间比宇宙膨胀的时标还长,辐射和粒子间永远达不到热平衡,因此分别求解所得结论有其合理性。

7.10.2 太阳系的负热容:没有稳定的热平衡[4]

宇宙膨胀是基于引力相互作用。太阳系是最近的一个自引力体系,可以证明自引力体系的热容为负。现证明如下。

一个行星在半径为 r 的圆轨道上绕行,其速率是

$$v=(GM/r)^{1/2} \tag{7.10.4}$$

式中 M 为太阳质量,G 为引力常数,可得行星动能 T 为

$$T=\frac{1}{2}mv^2=GMm/2r \tag{7.10.5}$$

式中的 m 为行星的质量,行星的势能 U 为

$$U=-GMm/r \tag{7.10.6}$$

总能量应为

$$T+U=-GMm/2r \tag{7.10.7}$$

总能量是负的,即大 r 对应的能量大,小 r 对应的能量小。另外,根据式(7.10.4)及 $T\propto v^2$,r 大时速率小,相当于“温度”低;r 小时则速率大,相当于“温度”高。不难作出如下分析:

给行星能量,行星速率变小,等效于“温度”降低;由行星取能,则行星速率变大,等效于“温度”上升。

如果针对太阳系,则可表述为:对太阳系加热,则太阳系的温度变低,反之亦然。

这些结果可表示图 7.10.2。

以上分析适用于任何靠引力维持的体系,即自引力体系的热容是负的,显然这与无引力的热力学结论完全相反,并可得出不可能存在稳定的热平衡的结论。

设自引力体系中的两个部分 a 及 b,且 $T_a=T_b$,但热容 $C_a>0$,$C_b<0$。今有一小扰动,造成 a 给 b 的能量大于 b 给 a 的能量,则 T_b 不断降低,$T_a>T_b$。如果小扰动造成 b 净失去能量,则 T_b 升高,$T_a<T_b$。

自引力体系的负热容说明体系的热平衡是不稳定,即不存在稳定的热平衡

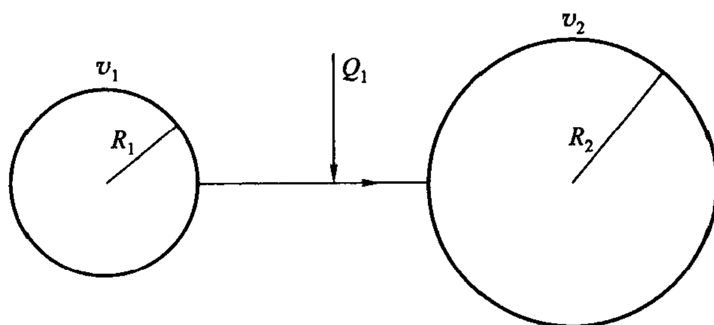


图 7.10.2 自引力体系的热容为负

$Q_1>0, v_2<v_1, T_2<T_1, \Delta T<0, C=\frac{Q_1}{\Delta T}<0$

态,由此,平衡态热力学的推论也就不成立了(第二章平衡稳定性理论)。

7.10.3 自引力体系的性质小结及热寂说的终结

在平衡态热力学中由于不考虑引力,热力学第二定律所决定的演化方向是从有结构变为无结构,从非均匀变为均匀,这种均匀的无结构状态在无引力时是稳定的平衡态,但考虑引力时就成了不稳定平衡态。设想某个局域由于涨落,密度稍高一点,该区域引力要强,会吸引更多物质,形成更高密度;反之,涨落使密度降低,则引力变弱,更多的物质逃离该区,密度更低,小小的起伏破坏了均匀状态,所以在自引力体系中演化的方向是从无结构变为有结构,从均匀变为不均匀,整个宇宙的各种尺度的星系就是这种非均匀化过程聚集而成。以上的分析是基于宇宙是膨胀的,宇宙早期是由辐射与粒子所组成,这些已由 20 世纪的科学发现所证实,它们的依据主要有二个:

一是哈勃分析了 24 个星系发射的化学元素的特征谱线,较实验室的结果发生了红移,证明了这些星系离地球而去,从而肯定了宇宙膨胀,这是继哥白尼以来最杰出的天文学发现。

二是 20 世纪 60 年代彭齐亚斯和威尔逊发现宇宙中普遍存在且各向同性的 3K 的黑体背景辐射,这是早期宇宙留下的“化石”。这就证明了早期宇宙是由粒子和辐射构成的、均匀的、高温高密度的体系,这是宇宙膨胀的最有力的依据,因此他们分享了 1978 年的诺贝尔物理奖。

因为宇宙由辐射与粒子组成,且随着宇宙膨胀,各自温度降低的速率不同,导致 $T_r \neq T_m$,即造成了温差。

因为自引力体系热容为负,就不可能存在稳定的热平衡态,体系由热平衡变为非热平衡。

因为自引力,均匀的无结构变为非均匀的有结构。

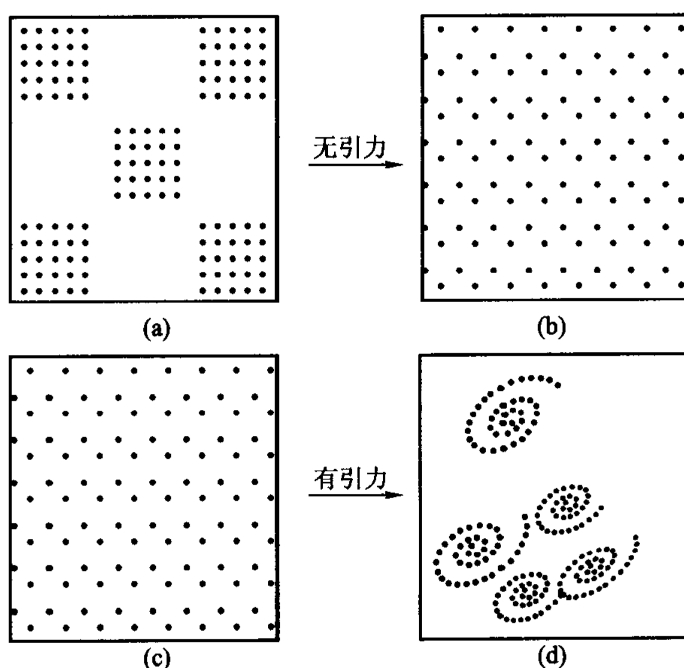


图 7.10.3 无引力和有引力两种情况的演化方式完全不同
无引力时从非均匀(a)到均匀(b)
有引力时从均匀(c)到非均匀(d)

总之,因为有了引力,简单变为复杂、无序变为有序、热平衡生成非热平衡,这就是整个宇宙演化的真实历史。

现在再回到热寂说上来,如图 7.10.4。对于静态的封闭体系,熵才有固定的、平衡态的熵极大 S'_{max}。而对膨胀着的宇宙系统,每一瞬间熵可能达到的极大值为 S_{max},若宇宙膨胀得足够快,系统非但不能每时每刻跟上进程以达到新的平衡,而且实际的熵值 S 的增长将落后于 S_{max}的增长,二者差距越来越大。虽然熵不断增加,但离平衡态越来越远,这也是宇宙演化的真实。与热寂说所预示的宇宙模型相反,其根本在于热力学第二定律不适用于自引力系统,或者说宇宙根本不存在平衡态,平衡态热力学从头就不适用宇宙体系,以上就是 20 世纪 80 年代以来对热寂说批判的主要依据和论点。

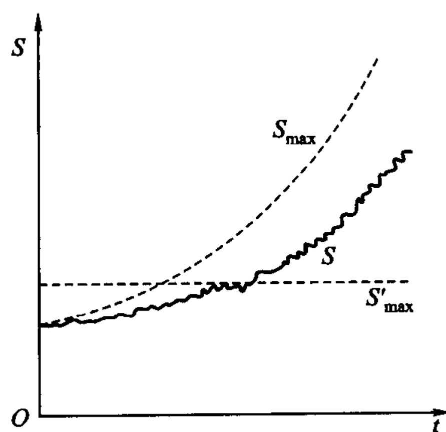


图 7.10.4 宇宙熵 S 变化[5]

参考资料及课外阅读资料

1. 赵凯华，罗蔚茵．新概念物理教程　热学(第五章)．北京：高等教育出版社，1998
2. 伏义路，许树谦，邱联雄编．化学热力学与统计热力学基础．上海：上海科学技术出版社，1984
3. 李如生．非平衡态热力学和耗散结构．北京：清华大学出版社，1986
4. 赵凯华．"热寂说"的终结．北京大学学报(哲学社会科学版)．1990，4：117～123
5. 韩德刚，高执棣．化学热力学．北京：高等教育出版社，1997
6. 高盘良．现代熵理论与《物理化学》教学．大学化学，1994，9(2)：21～23
7. 湛垦华，沈小峰等编译．普里高津与耗散结构理论．西安：陕西科技出版社，1982

第二篇

统计热力学基础

在第一篇的热力学讨论中我们看到，人们从不同层次上对物质的性质及变化规律进行了探讨。将宏观物质作为整体（不顾及组成它的分子行为），通过实验与观察，从物质整体表现出的现象总结归纳出物质的许多宏观性质与规律性，即热力学量和热力学基本定律，建立了唯象热力学。

另外，近代科学的成就表明，物质是分层次的，宏观物质由大量分子组成，分子由原子组成，原子则由电子和原子核组成等等，而且都是按照一定的规律构成的，这些分子水平上的微观粒子又都具有各自的"分子性质"，典型的有质量、电荷、转动惯量、振动频率、几何构型（分子结构）参数、分子间的作用力等等，它们的力学行为服从量子力学规律。在量子效应不显著的情况下，分子的力学行为可用经典力学得到很好的近似描述。人们也许可以这样认为，对一个含有 10^{23} 个原子的热力学体系，如果能求解 3×10^{23} 个牛顿力学方程，就能得到该宏观物体性质的完整的描述。暂不考虑这是否可能，这样得到的结果仍然是每个原子的质量、位置和速率等空间－时间概念，而不是熵、热容等热力学概念。

因此，人们会自然地提出这样的问题，物质的宏观性质及其规律与组成它们的分子的性质及运动规律有什么联系？也就是如何由分子的性质及规律理解并推断物质的宏观性质及规律问题。统计力学就是在解决这一基本问题中建立与发展起来的一门理论科学。统计力学的基本观点认为，物质的宏观量是相应的微观量的统计平均值，它的主要任务是依据分子的性质及力学运动规律，采用概率统计的方法阐明并推断物质的宏观性质及其规律性。因此，统计力学为宏观与微观架起了一座桥梁。依据分子所遵循的力学规律不同，相应地建立了经典统计力学和量子统计力学。按物质所处平衡态还是非平衡态，相应地建立了平衡态统计力学和非平衡态统计力学。

平衡态统计力学也被称为统计热力学。它是用统计力学的原理和方法阐明热力学基本定律的微观意义，把宏观上相互独立的定律归结到统计的基本原理

上。而且还能够由分子的性质推算物质的热力学量，如压力、热容、熵、焓、Gibbs函数以及平衡常数等。它与热力学互相渗透，相辅相成，已成为解决化学反应的方向性和限度等问题不可缺少的部分。当然，统计力学与其它科学理论一样也有它的局限性，由于往往需要对分子的结构与性质作某些简化假设，从而使所得结果未必都能与实际完全相符。尽管如此，但就它已取得的成就来说，称它是物理化学的基础理论之一是当之无愧的。

显然，全面系统地介绍统计力学并非是本篇的宗旨，这里只限于讨论独立子体系的 Boltzmann 统计分布律，并依据它阐明热力学第一、第二定律的微观实质，求算分子的配分函数、物质的热力学函数以及理想气体反应的平衡常数，为初学者建立一些最基本的概念、原理和方法，并应用它能初步分析解决一些简单的问题。

8 物质运动状态的量子力学描述

§8.1 体系及其分类

平衡态统计热力学研究的对象是处在一定的已知宏观的约束条件下，由大量粒子组成并达到热力学极限的平衡态体系，其中的粒子按确定的力学定律运动。

施加于体系的宏观约束可有不同类型，体系的宏观约束可用体系的某些宏观参量描述，依据宏观约束的类型可对体系进行分类，常见的是三类体系：

(1) 孤立体系，不与外界有任何相互作用，这种约束可用 N_i、E、V 描述；

(2) 与热源接触的封闭体系，这种约束可用 N_i、T、V 描述；

(3) 与热源及物质库接触的开放体系，这种约束可用 T、μ_i、V 描述。

体系用一组完备的宏观参量描述的态称为宏观态，上述三类体系中用于表征宏观约束的宏观参量恰好构成了对体系宏观态的完备描述，因此，它们的任何一组固定数值就代表体系的一个宏观态。

依据粒子之间的相互作用可否忽略，体系可分为独立子体系与相依子体系，独立子体系是指粒子之间的相互作用微弱到可以忽略不计的程度(相对于粒子的能量而言)，即相互作用的平均能量远小于单个粒子的平均能量，这种体系的总能量 E 就等于各个粒子能量 ε_i 的加和。设体系含有 N 个粒子，ε_i 为第 i 个粒子能量，则有

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \tag{8.1.1}$$

理想气体、光子气、金属中的电子气等都可近似地视为独立子体系，但需注意，若体系的能量表述为式(8.1.1)的形式，但它未必是独立子体系，如晶体就是一例。

相依子体系是粒子间的相互作用不能忽略的体系，其总能量可表为

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i + V(x_1, y_1, z_1, \cdots, x_N, y_N, z_N) \tag{8.1.2}$$

式中 ε_i 为第 i 个粒子的动能，V 是表征粒子间相互作用的能量即体系的势能，它是粒子位置坐标的函数。

依据粒子的运动特点，又可将体系分为定域子体系与离域子（非定域）体系，粒子的运动范围被局限于体系中某一小的空间的体系称为定域子体系。这种体系中的全同粒子是可以分辨的，例如晶体中的 N 个全同原子总是在固定的平衡位置附近作振动，它们可以用平衡位置编号的方式加以区分，故晶体是定域子体系。若粒子可以在体系的整个空间范围内运动，该体系称为离域子体系，这种体系中的全同粒子从量子力学观点来看是不可分辨的，即任何两个全同粒子交换后不产生新的量子态（微观粒子的全同性原理），但从经典力学的观点来看，全同粒子仍是可分辨的。这是因为在经典力学中，给定粒子的初始条件，粒子是沿一定轨道运动的，原则上可以跟踪经典粒子的运动而加以辨认。而在量子力学中，粒子具有波粒二象性，它的运动不是轨道运动，原则上不能跟踪量子粒子的运动。即使假设在初始时确知两个粒子的位置，由于两粒子的 de Broglie 波的扩散和相互重叠，在另一时刻已不能分辨两个粒子了。

§8.2 微观运动状态的量子力学描述

任何体系都可由量子力学定律描述，体系存在有许多的量子态，体系总是处于这些量子态的某个态中，所有许可的量子态代表体系的特征，量子态可能是连续的，也可能是分立的（即量子化的）。

量子态可用波函数（例如，$\psi(x_1, x_2, \cdots x_N, t)$ 只是坐标与 t 的函数）描述，体系的微观状态就是指用特定波函数描述的量子态，体系的每一可能的量子态都可以用 f 个量子数的某个集合来标定。f 称为体系的自由度，它等于描述体系所需的独立坐标数（包括自旋坐标），取定所有量子数的特定数值，体系的某个量子态就决定了，也就是确定了一个微观力学状态。

对子束缚体系，通常是存在一组许可的分立量子态，体系只能处于这组分立量子态的某个态中。

体系的每个量子态都和体系能量的一个确定值相联系，能量的一个确定值称为能级，体系的一个能级可以有一个量子态与之相对应，这时称该能级是非简并的或说简并度 ω 为 1，一个能级也可以有多个量子态（ω 个）与之相对应，这时称该能级是 ω 多重简并的，或说该能级的简并度为 ω，故一个能级所拥有的量子态数称为该能级的简并度。

每个体系都有一个可能的最低能级，它一般只存在一个可能的量子态（非简并的），这个态称为体系的基态，而将其它具有较高能量的许可态称为体系的激发态。

体系的量子态、能级及其简并度由求解满足一定初值或边界条件的运动方程（如 Schrödinger 方程）而得到。

以上是关于任何体系的量子态、能级及其简并度的普遍论述。下面讨论几个具有实际意义的典型子的量子描述。

§8.3 自由平动子的量子态和能级

首先考虑一个一维自由平动子，它的质量为 m，限制在长度为 a 的一维"容器"中平动，粒子在容器中不受力，因而粒子的势能为一常数，通常取作为零，这时粒子的势能函数为

$$V(x)=\begin{cases}0 & 0<x<a\\ \infty & x\leqslant 0, x\geqslant a\end{cases}$$

沿容器取作 x 轴，容器一端作为坐标原点。则有

$$\text{波函数}\quad \psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

$$\text{能　级}\quad \varepsilon_n=\frac{\pi^2\hbar^2n^2}{2ma^2}=\frac{h^2n^2}{8ma^2},(n=1,2,3,\cdots)\qquad(8.3.1)$$

$$\text{简并度}\quad \omega_n=1$$

n 为平动量子数，$\hbar=\frac{h}{2\pi}$，h 为普朗克常数；它的值是 6.623×10^{-34} J·s。结果表明：

(1) 一维自由平动子的许可量子态与能级是量子化的，能级是非简并的，量子态用一个平动量子数 n 标定，故自由度为 1。

(2) 基态能量 $\varepsilon_1=\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ 称为零点能，这与经典力学最低能量可为 0 有本质不同。它是微观粒子具有波性的反映，因为"静止的波"是没有意义的。

(3) 能级的值与容器大小 a 有关，即能级取决于外参量 a，这是平动的特点。当 $a\to\infty$ 时，$\varepsilon_1\to0$，这时可用经典力学准确描述。

(4) 由于 $\varepsilon\propto n^2$，因此能级是非均匀分布的，相邻能级差 $\Delta\varepsilon_n$ 随 n 增大而增大，从而态密度（单位能量的量子态数）随之减少。但 $\frac{\Delta\varepsilon_n}{\varepsilon_n}\xrightarrow{n\to\infty}0$，即当 n 很大时，能级可视为连续的，这时过渡到经典力学描述。

现在讨论三维自由平动子的量子态与能级。设质量为 m 的粒子被限制在长方形箱子中作平动，粒子在箱中不受力，因而势能为常数，选作为零，箱的三个垂直边作为直角坐标，此时粒子的势能函数为下述形式：

$$V(x,y,z)=\begin{cases}0 & 0<x<a,0<y<b,0<z<c\\ \infty & \text{其它区域}\end{cases}$$

其中 a、b、c 为箱子的三个边长，求解 Schrödinger 方程即得：

波函数　$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z)=\sqrt{\dfrac{8}{abc}}\sin\left(\dfrac{n_x\pi}{a}x\right)\sin\left(\dfrac{n_y\pi}{b}y\right)\sin\left(\dfrac{n_z\pi}{c}z\right)$

能级　$\varepsilon_{n_x n_y n_z}=\dfrac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{n_x^2}{a^2}+\dfrac{n_y^2}{b^2}+\dfrac{n_z^2}{c^2}\right),\quad n_x,n_y,n_z=1,2,3,\cdots$

式中 n_x、n_y、n_z 为三个平动量子数，若 $a=b=c=l^2=V^{2/3}$，则有

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z}=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)\qquad(8.3.2)$$

该能级公式对任意形状的体积都是成立的，今将三维自由平动子的能级、简并度及量子数图示于下。

能级 $\varepsilon\Big/\dfrac{2mV^{2/3}}{\pi^2\hbar^2}$	简并度	量子数 $n_x n_y n_z$		
27	4	511	*etc*	333
26	6	431	〃	
24	3	422	〃	
22	3	332	〃	
21	6	421	〃	
19	3	331	〃	
18	3	411	〃	
17	3	322	〃	
		(321	132	213
14	6	312	231	123)
12	1	222		
11	3	311	131	113
9	3	221	122	212
6	3	211	121	112
3	1	111		

结果表明：

(1) 被束缚在箱中的三维自由平动子其量子态与能级是量子化的，量子态用三个平动量子数 n_x、n_y、n_z 标定，故自由度为 3。

(2) 能级取决于外参量体积 V，这是平动的特点。

(3) 最低能级是非简并的，零点能为 $\varepsilon_1=\dfrac{3\pi^2\hbar^2}{2mV^{2/3}}\neq 0$，这是粒子具有波性的反映，$V$ 愈大零点能便愈小，V 很大时过渡到经典情况。

(4) 能级分布是不均匀的，当 n_x、n_y、n_z 很大时，能级可视为连续的，此时可用经典力学描述。

§8.4 刚性转子的量子态和能级

一个质量为 m 的质点在球面上运动称为转子，设球的半径为 r，则转子的转动惯量 $I=mr^2$，转子没有势能，讨论转动用球坐标最为方便，求解转子的 Schrödinger 方程即得波函数：

$$\begin{aligned}\psi(\theta,\phi) &= Y_J^m(\theta,\phi)\\ &=(-1)^m\left[\frac{(2J+1)}{4\pi}\frac{(J-m)!}{(J+m)!}\right]^{1/2}p_J^m(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}\end{aligned}$$

此为球谐函数，式中 $p_J^m(\cos\theta)$ 是 m 阶 J 次的 Legendre 函数，J 称为转动量子数，m 称为磁量子数，它们的取值分别为

$$\begin{aligned}&J=0,1,2,3,\cdots\\ &m=-J,-J+1,-J+2,\cdots,0,\cdots,J-1,J\end{aligned}$$

$|m|\leqslant J$。对每一个 J 值可有 $2J+1$ 个 m 值，因而有 $2J+1$ 个量子态。

$$\text{能级}\qquad \varepsilon_r=\frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \tag{8.4.1}$$

$$\text{简并度}\qquad \omega_r=2J+1 \tag{8.4.2}$$

今将转子的能级、量子数及能级简并度示于下页图中。

结果表明：

(1) 被束缚在球面上运动的转子，其量子态与能级都是量子化的，量子态用球谐函数描述，也可用两个量子数 J 和 m 标定，故自由度为 2。

(2) 能级只与转动量子数 J 有关，它是 $2J+1$ 重简并的，即简并度 $\omega_r=2J+1$，转子最低能级是非简并的，无零点能，从而转子有零角动量。

(3) 转子的能级只取决于转动惯量 I，显然球的半径愈小，能级的量子化愈显著。

能级 $\varepsilon_r\Big/\frac{\hbar^2}{2I}$	量子数 J	简并度 $\omega_r=2J+1$
30	5	11
20	4	9
12	3	7
6	2	5
2	1	3
0	0	1

(4) 转子的能级是非均匀分布的,但在经典极限下态密度为常数,由于$\frac{\Delta\varepsilon_J}{\varepsilon_J}\xrightarrow{J\to\infty}0$,因而 J 很大时能级可视为连续的,此时可作为经典转子处理。

§8.5 谐振子的量子态和能级

在 Hooke 力作用下振动的质点称为简谐振子,作一维运动时称为一维谐振子,作三维运动时称为三维谐振子。

设一维谐振子的质量为 m,选 x 轴与振动方向重合,振子平衡点(不受作用力的点)作为坐标 x 的原点,这样,作用在振子上的 Hooke 力为

$$F=-fx$$

其中 f 称为(弹)力常数,若选取平衡点的势能为零,则振子的势能函数为

$$V(x)=\frac{1}{2}fx^2$$

振子的振动频率 ν 与力常数 f 的关系为

$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}\qquad(\omega=2\pi\nu)$$

求解一维谐振子的 Schrödinger 方程,即得

$$\psi_n(x)=\left[\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}2^n n!}\right]^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}H_n(\alpha x)$$

其中 $\alpha=\sqrt{m\omega/\hbar}$,$H_n(\alpha x)$为 Hermite 多项式,$n$ 称为振动量子数,它的取值为

$$n=0,1,2,\cdots$$

能级 $\varepsilon_v=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu$ (8.5.1)

简并度 $\omega_v=1$(各个能级是非简并的)

结果表明:

(1) 一维谐振子的量子态与能级是量子化的,能级都是非简并的,量子态用一个振动量子数标定,故自由度为1。

(2) 能级只取决于振动频率 ν,零点能为 $\varepsilon_0=\frac{1}{2}h\nu$,它是振子具有波性的反映,这与经典振子有本质的不同,当质点的质量很大时,$\nu\to0$,这时可作为经典振子处理,反之,若 m 愈小,量子效应则愈显著。

(3) 一维谐振子的能级是均匀分布的,即能级是等间距的,任意相邻两个能级之差都是 $\Delta\varepsilon_v=h\nu$(n 任意),显然 $\frac{\Delta\varepsilon_v}{\varepsilon_v}\xrightarrow{n\to\infty}0$,这时一维谐振子的能量可视为连续的,可当作经典谐振子处理。

三维各向同性谐振子可分解成为三个一维谐振子的运动,

$$\varepsilon_{n_x,n_y,n_z}=\left(n_x+n_y+n_z+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega$$

$$=\left(n_x+n_y+n_z+\frac{3}{2}\right)h\nu \tag{8.5.2}$$

式中 n_x、n_y、n_z 为三个振动量子数,它们的取值都是 0,1,2,3,…。令 $n=n_x+n_y+n_z$ 称为总振动量子数,它的取值也是 0,1,2,3,…,简并度为

$$\omega_v=\frac{(n+1)(n+2)}{2} \tag{8.5.3}$$

今将三维谐振子的能级、简并度及振动量子数图示于下。

能级 $\varepsilon/h\nu$	总振动量子数 n	简并度 ω_v	振动量子数(n_x,n_y,n_z)
$\frac{11}{2}$	4	15	
$\frac{9}{2}$	3	10	(300 030 003 111 / 210 021 102 / 201 120 012)
$\frac{7}{2}$	2	6	(200 020 002 / 110 101 011)
$\frac{5}{2}$	1	3	(100 010 001)
$\frac{3}{2}$	0	1	(000)

§8.6 分子的量子态和能级

前面讨论了几个典型粒子的量子态与能级问题。近代的物质结构理论表明,原子是由一个或几个电子与一个原子核按一定规律构成的,分子则是由一定数目的原子按一定的构型通过化学键结合而成的。晶体则是原子或分子、离子按一定的空间排列而形成的。

依据量子力学,一个分子的量子态仍然由求解 Schrödinger 方程而得。目前,除 H 原子外的所有原子或分子都不能得出精确的波函数,只能在某些近似下得出它们的近似波函数与能级。

现在我们以双原子分子为例进行讨论,一个双原子分子由两个原子核与多个电子组成,对于离域子体系,它可以有平动、转动、……。若假设分子的这些运动形态彼此独立的,在此近似下,一个双原子分子的运动可分解为下列各典型子的运动。

(1) 分子的质量集中在质心作三维平动子的平动,它的量子态、能级与简并度就是三维平动子的结果。

(2) 双原子分子绕质心转动等效于一个质量为 $\mu=\dfrac{m_1m_2}{m_1+m_2}$(折合质量)的转子在一个半径为两原子核间平衡距离 r_e 的球面上运动,它的量子态、能级与简并度就是转子的结果,只是需要将 m 以 μ 代替即可。

(3) 分子中原子的微振动等效于一个质量为 μ 的一维谐振子的振动,波函数与能级就是一维谐振子的结果。

(4) 电子的能级与简并度可由光谱测得,量子态用光谱项标定。

(5) 核的能级间距很大,在通常条件下它总是处于基态,而且在化学变化、相变等过程中核的基态保持不变。因此,在一般情况下核的运动可不予考虑,在特殊问题中需要考虑核运动时也只考虑基态,它的量子态可用核自旋量子数 I 标定。

因此,一个分子的量子态可用下列近似波函数描述

$$\psi=\psi_t\psi_r\psi_v\psi_e\psi_{n_1}\psi_{n_2}$$

也可用一套量子数的集合 $\{n\}=n_x$、n_y、n_z,J、m、v、光谱项 I 标定,这套量子数的数目就等于分子的自由度。若有一个量子数改变,则分子的量子态就发生了变化,此时分子将由一个量子态变到另一个量子态,该双原子分子的能量为

$$\varepsilon=\varepsilon_t+\varepsilon_r+\varepsilon_v+\varepsilon_e+\varepsilon_{n_1}+\varepsilon_{n_2}$$

而相应的简并度为

$$\omega = \omega_t \omega_r \omega_v \omega_e \omega_{n_1} \omega_{n_2}$$

参考资料及课外阅读资料

1. 唐有祺．统计力学及其在物理化学中的应用．北京：科学出版社，1964
2. Smith N O. Elementray Statistical Thermodynamics. New York: Plenum Press, 1982
3. Hill T L. An introduction to Statistical mechanics. New York: Dover, 1986

习　题

1．根据能量均分定律，求算氩分子在 300 K 时的平均平动能。当它在 $V = 1\times10^{-6}\text{m}^3$ 中运动时，与此平均平动能相当的平动量子数平方之和$(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$为多大？相邻两个平动能级间隔 $\Delta\varepsilon_t$ 有多大？可否认为气体分子具有连续的平动能谱？[6.21×10^{-21} J，3.79×10^{16}，4.92×10^{-37} J，$\Delta\varepsilon_t \ll k_BT$]

2．在晶体和分子中，原子振动时的弹力常数 f 约为 $10^3\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$。

(1) 求证原子的振动频率 ν 约为 $10^{12}\sim10^{14}\ \text{s}^{-1}$；

(2) 分别估算铅及金刚石中 300 K 时之 $h\nu/k_BT$ 值。

[铅：1.37，金刚石：5.71]

3．各种运动形式之粒子能级差典型值为 $\Delta\varepsilon_t = 10^{-42}$ J，$\Delta\varepsilon_r = 10^{-23}$ J，$\Delta\varepsilon_v = 10^{-20}$ J。请根据 $N_i/N_j = \exp[(\varepsilon_j-\varepsilon_i)/k_BT]$，计算在 T = 100 K、298 K、1000 K时各种运动形式在两个相邻能级上粒子数分布之比值，并对结果进行讨论。

[$(N_2/N_1)_T$		100 K	298 K	1000 K
	平动	1	1	1
	转动	0.993	0.998	0.999
	振动	0.0007	0.088	0.485]

4．根据经典力学中能量均分定律，每一个运动自由度上分子的平均能量为 $k_BT/2$。对于 N_2(g)，若在边长为 a = 0.3000 m 的立方体中运动，且 T = 298 K，转动惯量 $I = 1.407\times10^{-46}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2$，$\nu = 2354.999\ \text{cm}^{-1}$。请计算平动、转动、振动时的分子平均能量$\langle\varepsilon\rangle$，相邻两能级的级差 $\Delta\varepsilon$ 及比值 $\Delta\varepsilon/\langle\varepsilon\rangle$，由此可得出什么结论？

[	平动	转动	振动
$\langle\varepsilon\rangle$/J	6.17×10^{-21}	2.06×10^{-21}	2.339×10^{-20}
$\Delta\varepsilon$/J	4.105×10^{-41}	7.90×10^{-23}	4.678×10^{-20}]

9 Boltzmann 分布

§9.1 体系的可及微观状态数和 Boltzmann 关系式

一个宏观体系的平衡状态可以用少数几个宏观参量来描述,这些宏观参量(内参量和外参量)也是施加于体系的宏观约束。在§8.1 中已给出三个常见的宏观体系和其宏观约束。对于含有大量分子($N\approx10^{24}$)的宏观体系,宏观约束对体系的微观知识提供的信息是非常有限的。依据量子力学原理,观宏约束只能决定体系可具有的微观状态数目 Ω 和体系的能级。只有对于独立子体系,才能决定单个粒子的能级,正如第八章所述的内容。

宏观约束不能具体限制到体系究竟必定处于哪一个微观力学状态的地步,但它限制着体系可具有的微观状态不能是任意的,而只能是处于在与那些描述宏观约束的宏观参量相容的量子态上。我们将满足宏观约束的量子态称为体系的可及量子态。量子态的总数用 Ω 表示。

为了说明 Ω 的意义,我们考虑体系中粒子在能级或量子态上的分布。设有一个孤立体系,由三个一维谐振子组成(独立、定域子),以粒子的平衡位置为能量零点,体系的总能为 $\frac{9}{2}h\nu$、体积为 V,这样的宏观状态是 $(N,V,U)=\left(3,V,\frac{9}{2}h\nu\right)$。三个粒子显然不能当作宏观体系,但它便于形象地了解 Ω。

按照式(8.5.1),一维谐振子的能级是非简并的,

$$\varepsilon=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu, n=0,1,2,3,\cdots$$

能体现所指定宏观状态的微观状态必须满足以下两个守恒条件:

$$\sum_i n_i=N=3 \tag{9.1.1}$$

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = U = \frac{9}{2} h\nu \tag{9.1.2}$$

其中 n_i 为能级 ε_i 上的谐振子数。

定域子体系的特点是:(1)粒子可以分辩,(2)每个个体量子态上容纳的粒子数不受限制。我们就是根据这两个特点来确定可及微观态数 Ω。令 a、b、c 分别代表三个定域谐振子,现将能够体现宏观状态$(3, V, \frac{9}{2}h\nu)$的所有可能的微观状态列入表 9.1。

表 9.1　宏观状态$(3, V, \frac{9}{2}h\nu)$的可及微观状态

$\varepsilon_2 = \frac{7}{2}h\nu$		c	a	b						
$\varepsilon_2 = \frac{5}{2}h\nu$					c	b	c	a	b	a
$\varepsilon_1 = \frac{3}{2}h\nu$	abc				b	c	a	c	a	b
$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}h\nu$		ab	bc	ca	a	a	b	b	c	c
微观状态的编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
能级或量子态的分布类型$\{X\}$	(Ⅰ)	(Ⅱ)				(Ⅲ)				
各分布所拥有的微观状态数	1	3				6				

由表中可见,对应于宏观状态$\left(3, V, \frac{9}{2}h\nu\right)$,共有三套能级分布类型$\{X\}_{\mathrm{I}}$、$\{X\}_{\mathrm{II}}$和$\{X\}_{\mathrm{III}}$。类型$\{X\}_{\mathrm{I}}$是把三个粒子都分配给总的零点能$(3/2)h\nu$,实现这一分布只有一种方式,因为这里 a、b、c 互相交换并不产生新的态,因此分布$\{X\}_{\mathrm{I}}$拥有的微观状态数为 1。分布$\{X\}_{\mathrm{II}}$中,由于粒子是可分辨的,故 $a(\varepsilon_0)c(\varepsilon_2)$和 $a(\varepsilon_2)c(\varepsilon_0)$是可区分的,因此实现$\{X\}_{\mathrm{II}}$有三种方式,它拥有 3 个微观状态。同理,分布$\{X\}_{\mathrm{III}}$拥有 6 个微观状态。体系总的可及微观状态数是 $\Omega = 1 + 3 + 6 = 10$。由于宏观约束的限制,不可能再有其它的分布。如果我们假定每一个微观状态被布居的概率是相同的,即$\frac{1}{\Omega} = \frac{1}{10}$,则分布$\{X\}_{\mathrm{I}}$、$\{X\}_{\mathrm{II}}$、和$\{X\}_{\mathrm{III}}$出现的概率将分别是 0.1、0.3 和 0.6。我们看到,出现概率最大的分布是$\{X\}_{\mathrm{III}}$,可以称它是最概然分布。

由以上讨论可知,体系的每一个微观状态都对应着一个特定的宏观状态。反之则不然,即一个宏观状态可对应着很多个微观状态。而且对于每一个宏观状态,体现它的所有可能的微观状态数是完全确定的。其次,当宏观约束改变时,宏观状态将随之改变,显然,Ω 也随之改变。因此,体系的可及微观状态数

Ω 是宏观状态的函数。例如，孤立体系宏观状态用 N、U、V 描述，则 $\Omega=\Omega(N,U,V)$。又如，与热源接触的封闭系的宏观状态用 N、T、V 描述，则 $\Omega=\Omega(N,T,V)$。不同类型的宏观约束，函数 Ω 的形式也将不同。

体系的可及微观状态数 Ω 是一个极为重要的概念。它是体系的一个基本性质，是体系宏观状态的函数。目前，我们并不能得到体系 Ω 的真实绝对数值。因为它依赖于对物质微观运动形态的认识程度，现在只能就已经认识达到的层次(电子、核及其它所谓的基本粒子)进行求算。就是在这样的层次上，实际求算也是非常困难或者有的还无法进行，只有在某些特殊的情况下(例如理想的独立子体系)，Ω 才能用普遍的方法以解析式表达出来，但在实际处理问题时仍需作合理的近似。对于 N 充分大的体系，Ω 是一个非常大的数。

Ω 是体系的性质，它是宏观状态的函数。另外，在唯象热力学中我们知道，熵是体系的性质也是宏观状态的函数。1876 年，Boltzmann 在经典统计力学中发现了熵与热力学概率的关系。量子力学建立后，此关系演化成为下列形式：

$$S=k_{\mathrm{B}}\ln\Omega \tag{9.1.3}$$

其中 $k_{\mathrm{B}}=1.381\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$ 是 Boltzmann 常数，上式就是著名的 Boltzmann 关系式。它表明宏观量熵就是体系可及微观状态数 Ω 对数的定量量度，揭示了熵的微观实质。这个关系式的意义与作用相当深远。如果说 Clausius 从唯象上引入熵函数是经典热力学理论的一次飞跃的话，那么 Boltzmann 关系式则是统计热力学理论的一次大飞跃，使热力学的理论趋于系统完整的地步，但它的具体内容并未穷尽。

§9.2　定域子体系的能级分布及其相应的微观状态数

我们先讨论全同独立子组成的孤立体系，它具有确定的粒子数 N、能量 E 和体积 V(只有一个外参量体积)，而且是量子系统。

设 ε_i 为粒子的能级，ω_i 为能级 ε_i 的简并度，n_i 为满足宏观约束条件的、在 ε_i 上的粒子数，这样的一组 $\{n_i\}$ 称为粒子在能级上的一套分布，简称能级分布，$i=0$、1、2、3、…是能级从低到高的标号。能级分布可表示为

能级	ε_0	ε_1	ε_2	$\cdots$	ε_i	$\cdots$
简并度	ω_0	ω_1	ω_2	$\cdots$	ω_i	$\cdots$
粒子数	n_0	n_1	n_2	$\cdots$	n_i	$\cdots$

而 $\{n_i\}$ 必须满足下列的守恒条件：

$$\sum_i n_i = N \tag{9.2.1}$$

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E \tag{9.2.2}$$

对于确定的宏观约束的宏观状态，可以有很多套能级分布，用Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、…、Ⅹ、… 表示能级分布的标号。给定了能级分布Ⅹ，确定了处在每个单粒子能级ε_i上的粒子数n_i，当N很大时该分布拥有的微观状态数往往是很大的数目。如何确定给定分布拥有的微观状态数，要看体系是定域子体系还是离域子体系，对离域子体系还要看粒子是 Bose 子还是 Fermi 子。因为它们在粒子的可否分辨上与每个单粒子量子态上所容纳的粒子数是否有限制这两点上是不同的。

求算一个能级分布所拥有的微观状态数时，必须考虑体系的特征。我们先来看定域子体系，它的特征是：(1)粒子是可以分辨的，即能用粒子的位置编号来区分粒子，从而交换两个不同个体量子态上的粒子可产生体系的新量子态。(2)每个个体量子态上能容纳的粒子数不受限制。根据这两点，就可确定一套能级分布Ⅹ所拥有的微观状态数。

先考虑非简并能级的情况。例如，在晶体中的一维谐振子，对给定的一套分布Ⅹ$(n_0, n_1, n_2, \cdots, n_i, \cdots)$，由于粒子是可分辨的，将$N$个粒子作所有可能的交换(不管是否在同一个能级)，其交换数为$N!$，但在这些交换中应扣除在同一能级上n_i个粒子的交换数。因为n_i个粒子交换不产生新的量子态。因此，在Ⅹ中由于交换粒子将产生$\dfrac{N!}{\prod_i n_i!}$种方式(量子态)。于是，定域子体系的一套能级分布Ⅹ$=\{n_i\}$所拥有的微观状态数为

$$t_{\text{Ⅹ}} = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \tag{9.2.3}$$

而满足宏观约束式(9.2.1)和式(9.2.2)的一切分布所拥有的微观状态数即可及的微观状态数为

$$\Omega = \sum_{\text{Ⅹ}} t_{\text{Ⅹ}} = \sum_{\text{Ⅹ}} \left(\frac{N!}{\prod_i n_i!}\right)_{\text{Ⅹ}} \tag{9.2.4}$$

用上式可验证表 9.1 中的结果。$N=3, \varepsilon = \dfrac{9}{2}h\nu$，

$$t_{\text{Ⅹ}_{\text{Ⅰ}}} = \frac{3!}{0!\ 3!\ 0!\ 0!} = 1$$

$$t_{\text{Ⅹ}_{\text{Ⅱ}}} = \frac{3!}{2!\ 0!\ 0!\ 0!} = 3$$

$$t_{\text{Ⅹ}_{\text{Ⅲ}}} = \frac{3!}{1!\ 1!\ 1!\ 0!} = 6$$

$$\Omega = \sum_{X} t_X = 1 + 3 + 6 = 10$$

如果能级是简并的,粒子在一个能级中还可对个体量子态有选择。所以,对应于某一宏观状态的微观量子态数将可能大为增加。

设 ω_0、ω_1、…、ω_i、…分别为能级 ε_0、ε_1、…、ε_i、…的简并度,n_0、n_1、…、n_i、…为一套能级分布 $X\{n_i\}$根据粒子是可分辨的,以及每个个体量子态上所容纳的粒子数不受限制,可以算出 n_i 个编号粒子占据同一能级 ε_i 上 ω_i 个个体量子态的方式数。

第一个粒子可以占据 ω_i 个个体量子态中的任一态,故有 ω_i 种占据方式,第二个粒子仍可占据 ω_i 个个体量子态中的任一态,故也有 ω_i 个占据方式。依此类推,第 i 个粒子仍可占据 ω_i 个个体量子态中的任一态,故也有 ω_i 个占据方式。因此,n_i 个编号粒子占据能级 ε_i 上 ω_i 个个体量子态的方式数共为 $\omega_i\omega_i\omega_i \cdots \omega_i = \omega_i^{n_i}$。则同时占据相应能级 ε_0、ε_1、ε_2、…、ε_i、…上各个个体量子态的方式数为 $\prod_i \omega_i^{n_i}$。

由于粒子是可分辨的,对于 $\prod_i \omega_i^{n_i}$ 中的每一种方式,将 N 个粒子作所有可能的交换(不管是否在同一能级上),其交换数是 $N!$,但在这些交换中应该扣除掉在同一能级上 n_i 个粒子的交换数 $n_i!$,因为它们已经包括在 $\prod_i \omega_i^{n_i}$ 中了。由此,$\prod_i \omega_i^{n_i}$ 中的每种方式由于交换将产生 $\frac{N!}{\prod_i n_i!}$ 种方式。于是,定域子体系的一套能级分布 $X\{n_i\}$所拥有的微观状态数为

$$t_X = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \prod_i \omega_i^{n_i}$$

$$= N! \prod_i \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!} \qquad (9.2.5)$$

§9.3 离域子体系的能级分布及其相应的微观状态数

对于离域子,例如气体分子,不存在围绕定点的振动,粒子可以在给定的空间中自由运动,不能像在晶体中那样可用位置标号来区别粒子。因此,粒子是不可分辨的,每一个能级分布只相当于一个微观状态。仍以表 9.1 中的三粒子体系为例,如果假设这三个全同粒子不是谐振子而是离域子,这时给粒子以 a、b、c 的标号就没有意义了,于是能级分布 t_{II} 中的三个量子态都是同一个量子态,而能级分布 t_{III} 中的六个量子态也只是同一个量子态。当然,不同的能级分布还

是可以区别的，因此原先定域子的 10 个量子态现在变为只有三个量子态了。

根据量子力学原理，对于全同离域子体系还需对 Fermi 子和 Bose 子加以区别。Fermi 子服从 Pauli 原理，一个个体量子态最多只能容纳一个 Fermi 子，因此 $\omega_i \geqslant n_i$。Bose 子则不受 Pauli 原理限制，一个个体量子态容纳的粒子数目不受限制。Bose 子遵从的统计法则称为 Bose－Einstein 统计，而 Fermi 子遵从的统计法则称为 Fermi－Dirac 统计，二者均为量子统计法。这两种统计方法与粒子的波函数的对称性有关。遵从 Bose－Einstein 统计法的粒子组合的总波函数对于粒子的交换是对称的，遵从 Fermi－Dirac 统计法的粒子组合的总波函数对粒子的交换是反对称的。Bose 子的例子是光子，Fermi 子的例子是电子、质子和中子。至于原子核、原子和分子等粒子组合应遵从什么统计法，就要看它们所包含的电子、质子和中子三者的总数是奇数还是偶数，总数是奇数时，如 H^2、He^3，遵从 Fermi－Dirac 统计；总数是偶数时，如 H、H_2、He^4，遵从 Bose－Einstein 统计法。

离域的全同 Bose 子是不可分辨的，而且每一个单粒子量子态能容纳的粒子数目不限。依据这两个特征就可以确定能级分布所拥有的微观状态数。

设体系由 N 个全同的 Bose 子组成，体系的能量为 E。能级分布为

能　级	$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_i, \cdots$
简并度	$\omega_1, \omega_2, \cdots, \omega_i, \cdots$
粒子数	$n_1, n_2, \cdots, n_i, \cdots$

能级分布数满足下列的守恒条件

$$\sum_i n_i = N$$

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E$$

计算能级分布所拥有的微观状态数相当于计算 n_i 个相同的球放到 ω_i 个不同的盒子里的放法数，在放球时每个盒子里的球数没有限制。此问题可转化成（或属于）排列组合问题。

为计算球在盒子里的不同放法数，我们把球和盒子混合排列成一行，而且使左方第一个必须是一个盒子。

[1]○○[2]○[3][4]○○○[5]○○○○

上图表示的是 5 个盒子 10 个球，盒子用数字标号，因为这些盒子是有区别的（不同的量子态）。这种排列中的任何一个就代表一种把球放进盒子的放法。凡是排在两个盒子中间的球都认为相当于放进左边那个盒子里的。上图表示第一个盒子放两个球，第二个盒子里放一个球，第三个盒子里没有球，第四个盒子里放

三个球,第五个盒子里放四个球。最左方既然是固定为一个盒子,它不参与排列,因此球与其余的盒子的总排列数就等于$(n_i+\omega_i-1)!$。因为球是全同不可分辨的,n_i 个球相互交换数为 $n_i!$,任何两个球交换不会产生新的放法,因此 $n_i!$ 种实际上只是一种放法,故总排列数应除以 $n_i!$。ω_i-1 个盒子的相互交换数为 $(\omega_i-1)!$,因为盒子本来就不需要进行排列,故$(\omega_i-1)!$ 种实为一种,因此总排列数还应除以$(\omega_i-1)!$。

综上所述,n_i 个全同 Bose 子占据能级 ε_i 上的 ω_i 个量子态的可能方式数为

$$\frac{(n_i+\omega_i-1)!}{n_i!\ (\omega_i-1)!} \tag{9.3.1}$$

因此,第 X 套能级分布$\{n_i\}$所拥有的微观状态数将是各个能级上的微观状态数的乘积,即

$$t_{\mathrm{X}}=\prod_i\frac{(n_i+\omega_i-1)!}{n_i!\ (\omega_i-1)!} \tag{9.3.2}$$

而满足 N 和 E 守恒条件的一切能级分布所拥有的总微观状态数为各套能级分布的微观状态数的加和,即

$$\Omega=\sum_{\mathrm{X}}t_{\mathrm{X}}=\sum_{\mathrm{X}}\prod_i\frac{(n_i+\omega_i-1)!}{n_i!\ (\omega_i-1)!} \tag{9.3.3}$$

N 个全同的 Fermi 子体系,其粒子是不可分辨的,而且每一个个体量子态上最多只能容纳一个粒子(Pauli 原理)。所以,能级 ε_i 上的 Fermi 子数不能大于量子态数 ω_i,即 $n_i\leqslant\omega_i$。

n_i 个不可分辨的 Fermi 子占据能级 ε_i 上的 ω_i 个不同的量子态,而且每个量子态最多只能容纳一个粒子,现在求其放置的方式数。先假设能级 ε_i 上的 n_i 个粒子可以分辨,求其放置的方式数:

第 1 个粒子可有 ω_i 种放法

第 2 个粒子仅有 ω_i-1 种放法

………………………………

第 n_i 个粒子仅有 $\omega_i-(n_i-1)$种放法

根据概率相乘定理,即得放置方式数为

$$\omega_i(\omega_i-1)(\omega_i-2)\cdots\{\omega_i-(n_i-1)\}=\frac{\omega_i!}{(\omega_i-n_i)!}$$

事实上,由于全同 Fermi 子不可分辨,在能级 ε_i 上的 n_i 个粒子作任意交换都不会产生新的放法。因此,n_i 个粒子相互交换数 $n_i!$ 实为一种放法,故上式应除

以 n_i!。这样便得出 n_i 个全同 Fermi 子占据能级 ε_i 上的 ω_i 个不同量子态的微观状态数为

$$\frac{\omega_i}{n_i!\ (\omega_i - n_i)!} \tag{9.3.4}$$

第 X 套能级分布 $\{n_i\}$ 所拥有的微观状态数将是各个能级上的微观状态数的乘积,即

$$t_X = \prod_i \frac{\omega_i!}{n_i!\ (\omega_i - n_i)!} \tag{9.3.5}$$

而满足 N 和 E 守恒条件的一切能级分布所拥有的总微观状态数即为

$$\Omega = \sum_X t_X = \sum_X \prod_i \frac{\omega_i}{n_i!\ (\omega_i - n_i)!} \tag{9.3.6}$$

以上我们得出了离域子(气体)的两种不同的能级分布所拥有的微观状态数式(9.3.2)和式(9.3.5)。但是在温度不太低、$n_i \ll \omega_i$ 或 $\omega_i \gg n_i$(经典极限)时,式(9.3.1)可以化简为

$$\begin{aligned}\frac{(n_i + \omega_i - 1)!}{n_i!\ (\omega_i - 1)!} &= \frac{(n_i + \omega_i - 1)(n_i + \omega_i - 2)\cdots(\omega_i + 1)\omega_i}{n_i!} \\ &\approx \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!}\end{aligned}$$

同样可证明,式(9.3.4)当 $\omega_i \gg n_i$ 时也还原为上式。所以,在经典极限 $\omega_i \gg n_i$ 情况,能级分布 t_X 所拥有的微观状态数为

$$t_X = \prod_i \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!} \tag{9.3.7}$$

上式比定域子体系的结果少了一个 $N!$ 因子,这可以理解为离域子体系的微观粒子是不可分辨的,因而交换粒子不产生新的量子态。

根据上面的讨论可知,对于理想气体,我们可以不必考虑它是 Bose 子或 Fermi 子,直接应用式(9.3.7)。只有对光子气或低温氦(Bose 子)和金属中的自由电子气(Fermi 子)才考虑量子效应。光子气和金属中电子气被称为“简并”气体,而理想气体是“非简并”气体。这里“简并”二字的含义与前面的含义不同。

§ 9.4　统计力学的基本原理及平衡态统计力学的基本假设

统计力学的主要任务是依据体系的微观状态的微观量采用求统计平均的方

法求算或阐明体系的宏观量及其规律性。统计力学认为，宏观量并不是体系在特定时刻的某一微观状态所表现的性质，而是各种微观状态相应微观量的统计平均值，因此宏观量是统计平均的性质，统计力学是关于统计性质的理论，它们是由体系可及微观状态的多样性决定的。

现在的问题是，宏观量究竟是哪些微观状态相应微观量的统计平均值呢？主要有两种观点，我们采用以下的假设：

"任一宏观量都是一定宏观约束条件下体系所有可及微观状态所相应微观量的统计平均值"。这一假设称为统计平均等效性原理。

依据等效性原理还不能具体求算微观量的统计平均值，因为体系每个微观状态出现的概率各为多大尚未解决。确定体系各微观状态出现的概率是统计力学的一个根本性问题，它既不能从已知的宏观约束得出任何信息（宏观约束限制不到如此具体的程度），也不可能从力学运动规律获得解决。这样，我们对体系所已知的宏观约束与力学规律在此根本性问题面前则束手无策。如何办？这时概率论进入统计，作出了平衡态统计力学的一个基本假设：

"平衡态孤立体系的任一可及微观状态出现的概率都相等"。这一假设称为等概率原理。它解决了孤立体系可及微观状态出现的概率问题。例如，N、E、V 固定的孤立体系，其可及微观状态数为 $\Omega(N,E,V)$，它是一个定数，则体系处在任一可及微观状态 r 的数学概率为

$$P_r(N,E,V)=\frac{1}{\Omega(N,E,V)} \tag{9.4.1}$$

等概率原理是平衡态统计力学中确定各类宏观约束体系的可及微观状态出现概率的唯一假设。它是各种平衡统计理论的基础。这一假设的正确性只能靠实践来检验，也就是只能靠由它的各种推论与客观实际相符合而得到肯定。

既然所有可及微观状态都满足同样的宏观约束条件，而且也没有任何理论或实践的根据认为其中某一或某些微观状态出现的概率应当更大或更小一些，因此认为各个可及微观状态出现的概率相等（即各个可及微观状态应当是平权的）是一个自然而合理的假设。

基于上述假设，我们便可得出求微观量统计平均值的普遍公式。

设处于一定宏观约束条件的可及微观状态数为 Ω，其中体系微观量 l 具有 l_i 值的微观状态数有 Ω_i 个，则微观量 l 的统计平均值为

$$\bar{l}=\sum_i \frac{l_i\Omega_i}{\Omega}=\sum_i P_i l_i \tag{9.4.2}$$

其中 $\Omega=\sum_i \Omega_i$，$P_i=\frac{\Omega_i}{\Omega}$，而 $\sum P_i=1$。依据基本假设，$\bar{l}$ 就是宏观物理量 L 的观

察值，P_i 是体系微观量 l 具有特定值 l_i 的概率，或说体系具有微观量 l_i 的微观态的概率。

§9.5　最概然分布和 Boltzmann 分布

孤立体系的平衡态中某一能级分布 $X\{n_i\}$ 的概率 P_X 根据等概率原理定义为

$$P_X = \frac{t_X}{\Omega} \tag{9.5.1}$$

式中 $\Omega(N,E,V)$ 是体系可及的微观状态数，t_X 是能级分布 $X\{n_i\}$ 所拥有的微观状态数。由于体系是孤立的，N、E、V 固定，从而 $\Omega(N,E,V)$ 有定值。因此，拥有微观状态数最大的能级分布 $X(n_i^*)$ 出现的概率也就最大。于是把 $X(n_i^*)$ 称为最概然分布。

求最概然分布也就是求使 t_X 为最大的分布 $X(n_i^*)$。由于定域子与经典离域子($\omega_i \gg n_i$)的 t_X 只差一个常数项 $N!$ [见式(9.2.5)及式(9.3.7)]，二者的最概然分布应是相同的，所以可以用定域子为例求出最概然分布。

根据式(9.2.5)，定域子体系的能级分布所拥有的微观状态数

$$t = N! \prod_i \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!} = t(n_1, n_2, \cdots, n_i, \cdots) \tag{9.5.2}$$

t 是分布数 n_1、n_2、…、n_i、…的函数。我们的目的就是要在变量 n_i 满足宏观约束

$$\left.\begin{aligned} &\sum_i n_i N = 0 \\ &\sum_i n_i \varepsilon_i - E = 0 \end{aligned}\right\} \tag{9.5.3}$$

的情况下，求出使函数 t 为最大的一套变量值 n_1^*、n_2^*、n_3^*、…。从数学角度看，求 $\ln t$ 的极大值比求 t 的极大值容易，而且，$\ln t$ 是 t 的单调函数，因此求满足 N、E、V 守恒条件的最概然分布等价于求使 $\ln t$ 为最大的分布。对式(9.2.5)取对数得

$$\begin{aligned} \ln t &= \ln\left[N! \prod_i \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!}\right] \\ &= \ln N! + \sum_i n_i \ln\omega_i - \sum \ln n_i! \end{aligned} \tag{9.5.4}$$

在这里,我们先要介绍一个当 N 是很大时求 $N!$ 的 Stirling 近似公式,

$$N! = \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N$$

$$\ln N! = N\ln N - N + \ln\sqrt{2\pi N} \tag{9.5.5}$$

当 N 是非常大的数时,上式右方第三项也可以略去,即

$$\ln N! = N\ln N - N \tag{9.5.6}$$

把式(9.5.6)用于式(9.5.4),假设所有的 n_i 均为很大的数,这在一般条件下是对的,于是有

$$\ln t = \ln N! + \sum_i n_i \ln\omega_i - \sum_i n_i \ln n_i + N \tag{9.5.7}$$

因为 n_i 均很大,故可当作连续变量。求 $\ln t$ 的最大值的必要条件就是它的一级微分等于零,

$$\mathrm{d}\ln t = -\sum_i \ln\frac{n_i}{\omega_i}\mathrm{d}n_i = 0 \tag{9.5.8}$$

上式中的 $\mathrm{d}n_i$ 并不全是任意的,它们要受下列守恒条件的限制:

$$\sum_i \mathrm{d}n_i = \mathrm{d}N = 0 \tag{9.5.9}$$

$$\sum_i \varepsilon_i \mathrm{d}n_i = \mathrm{d}E = 0 \tag{9.5.10}$$

因此,在 $\mathrm{d}n_i$ 中有两个是不能任意取值的。在这种情况下,我们用 Lagrange 未定乘数法来取极值。以任意数 α 和 β 分别乘式(9.5.9)和式(9.5.10),再从式(9.5.8)中减去,得

$$\sum_i \left(\ln\frac{n_i}{\omega_i} - \alpha - \beta\varepsilon_i\right)\mathrm{d}n_i = 0$$

由于 α 和 β 是任意数,我们可选其值使得下面两式成立,

$$\ln\frac{n_1}{\omega_1} - \alpha - \beta\varepsilon_1 = 0 \tag{9.5.11}$$

$$\ln\frac{n_2}{\omega_2} - \alpha - \beta\varepsilon_2 = 0$$

于是有

$$\sum_{i=3,4,\cdots}\left(\ln\frac{n_i}{\omega_i} - \alpha - \beta\varepsilon_i\right)\mathrm{d}n_i = 0,\ i = 3,4,\cdots \tag{9.5.12}$$

此式中的 $\mathrm{d}n_i(i = 3,4,\cdots)$ 都是可任意取值的,所以有

$$\ln\frac{n_i}{\omega_i}-\alpha-\beta\varepsilon_i=0\qquad(i=3,4,5,\cdots)$$

把上式与式(9.5.11)合并,对于所有的 $i(1,2,3,\cdots)$有

$$\ln\frac{n_i}{\omega_i}-\alpha-\beta\varepsilon_i=0\qquad(i=1,2,3,\cdots)$$

或者改写为

$$n_i^*=\omega_i e^{-\alpha}e^{-\beta\varepsilon_i}\quad(i=1,2,3,\cdots)\tag{9.5.13}$$

满足上式关系的 n_i^* 使 $\ln t$(因而也是 t)具有极值。

为了说明上面所得的 n_i 是使 $\ln t$ 有极大值,需要考查 $\ln t$ 的二级微分:

$$\mathrm{d}\ln t=-\sum_i\ln\left(\frac{n_i}{\omega_i}\right)\mathrm{d}n_i$$

$$\mathrm{d}^2\ln t=-\mathrm{d}\sum_i\ln\left(\frac{n_i}{\omega_i}\right)\mathrm{d}n_i$$

$$=-\sum_i\frac{(\mathrm{d}n_i)^2}{n_i}<0$$

因为 $n_i>0,(\mathrm{d}n_i)^2>0$,故 $\mathrm{d}^2\ln t<0$,式(9.5.13)中的 n_i^* 确使 $\ln t$ 有极大值。今后,为了简单起见,我们将略去 n_i^* 上的 * 号。

Lagrange 未定乘数 α 可自守恒条件求出:

$$\sum_i n_i=\sum_i\omega_i e^{-\alpha}e^{-\beta\varepsilon_i}=N$$

故

$$e^{-\alpha}=\frac{N}{\sum_i\omega_i e^{-\beta\varepsilon_i}}\tag{9.5.14}$$

在现阶段,我们还不能求出未定乘数 β,但以后可以证明,β 与体系的热力学温度 T 有关,即

$$\beta=\frac{1}{k_B T}\tag{9.5.15}$$

式中 $k_B=\frac{R}{L}$为 Boltzmann 常数。

合并式(9.5.13)和式(9.5.14)并代入式(9.5.13),可以得到

$$n_i=N\frac{\omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{\sum_i\omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}}\qquad(i=1,2,\cdots)\tag{9.5.16}$$

这就是定域子和经典离域子体系的最概然分布所遵从的规律。称为 Boltzmann 分布律。

由于$\frac{n_i}{N}$是能级ε_i上的粒子数占总分子数的分数,它也可视为一个粒子被分布于能级ε_i的概率P_i,故 Boltzmann 分布也可以写成下列形式:

$$P_i = \frac{n_i}{N} = \frac{\omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{\sum_i \omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}} \quad (i = 1, 2, \cdots) \tag{9.5.17}$$

显然,$\sum P_i = \sum \frac{n_i}{N} = 1$。

对于两个粒子能级ε_i和ε_j,其粒子数之比n_j/n_i可写为

$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{\omega_j}{\omega_i} e^{-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{k_B T}} \tag{9.5.18}$$

§9.6 最概然分布和一切分布

最概然分布只是体系的一切分布中的一个特殊的分布,根据统计力学的基本假设,求微观量的统计平均值时需要对一切可能的分布进行求算。因此,从原则上讲,得到 Boltzmann 分布还不能解决求统计平均的问题。但是,最概然分布与一切可能的分布在粒子数N为极大时($N \to \infty$)有确定的关系,即当$N \to \infty$时,最概然分布t_X^*所拥有的微观状态数的对数趋近于体系所有可及微观状数Ω的对数,即

$$\ln t_X^* \approx \ln \Omega \quad (N \to \infty) \tag{9.6.1}$$

现在举一个简单的例子说明这个结果。试考虑N个独立定域子在一个有二维简并能级的两个量子态上的分布。设在一个量子态上的粒子数为$N - m$,在另一个量子态上的粒子数为m,这个分布t_m所拥有的微观状态数为

$$t_m = \frac{N!}{(N-m)!\ m!}$$

而体系的所有可及的微观状态数Ω为

$$\Omega = \sum_{m=0}^{N} t_m = \sum_{m=0}^{N} \frac{N!}{(N-m)!\ m!}$$

根据数学中的二项式定理:

$$(1+x)^N = 1 + Nx + \frac{N!}{2!\ (N-2)!}x^2 + \cdots + \frac{N!}{m!\ (N-m)!}x^m + \cdots$$

$$= \sum_{m=0}^{N} \frac{N!}{(N-m)!\ m!}x^m \qquad (x \leqslant 1)$$

我们看到展开式中第 m 项的系数即为 t_m，而令 $x=1$ 可以求出 Ω，

$$2^N = \sum_{m=0}^{N} \frac{N!}{(N-m)!\ m!} = \Omega$$

这个结果很易理解，因为 N 个定域子中的第一个粒子有两种分布方式，第二个粒子也有两种分布方式，而且与第一个粒子的分布无关。依此类推，N 个定域粒子在两个量子态上的总分布方式 $\Omega = 2 \times 2 \times \cdots = 2^N$。在二项式定理展开式中，最大系数 $t_{N/2} = \dfrac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)!\ \left(\frac{N}{2}\right)!}$ 显然代表体系的最概然分布。如果我们用 Stirling 近似求 $t_{N/2}$，就会得到(见习题9.7)：

$$t_{N/2} = 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$$

对上式两端各取对数，有

$$\ln t_{N/2} = \ln 2^N + \ln \sqrt{\frac{2}{\pi N}}$$

当 N 为 10^{24} 数量级时，上式等号右端第二项与第一项相比可以忽略不计，因 $\Omega = 2^N$，所以有

$$\ln t_{N/2} \approx \ln \Omega$$

这说明，当 N 充分大时，应用 Boltzmann 分布律求得的统计平均值就是对所有微观状态(一切分布)的统计平均值。这个结论可称为撷取最大项原理。

最概然分布出现的概率最大，这一特殊性使它得到了代表体系特征的资格。

§9.7 Maxwell速率分布定律

由于气体分子的频繁碰撞，在一个有大量分子的气体中，分子的速率可以有各种各样的值。如果分子的数目足够大，则分子的速率可以认为具有从零至无限大的连续值。对于处于平衡状态下的气体，虽个别分子的速率迥然不同，但由于这时气体分子的运动已完全随机化，因此分子速率的分布只由概率所决定。

在某一给定的速率区间内,分子的速率分布服从一定的规律。Maxwell 在 Boltzmann 之前导出了这一分布律,称为 Maxwell 速率分布定律。

有不同的方法得出 Maxwell 分布律,它也可以从上面讨论的 Boltzmann 能量分布律得到。

气体中的每个分子是在三维空间中运动,它的速度矢量可以看成是由正交坐标系 XYZ 中的三个分量 u、v 和 w 所组成,速度的值 c 的平方是

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

我们先讨论一维速率分量 u,相应的平动能是 $mu^2/2$,m 为分子的质量。

设 $p(u)\mathrm{d}u$ 为随机取出的一个分子,其速率在 u 和 $u+\mathrm{d}u$ 之间的概率。因为 u 是连续变量,不能定义分子的速率严格为 u 的概率。根据 Boltzmann 分布律,$p(u)$应与 $\mathrm{e}^{-\varepsilon/k_\mathrm{B}T} = \mathrm{e}^{-\frac{mu^2}{2k_\mathrm{B}T}}$呈正比,故

$$p(u)\mathrm{d}u = A\mathrm{e}^{-\frac{mu^2}{2k_\mathrm{B}T}}\mathrm{d}u \tag{9.7.1}$$

A 为一比例常数。常数 A 可以从全部概率之总和为 1 的条件求出:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(u)\mathrm{d}u = A\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\frac{mu^2}{2k_\mathrm{B}T}}\mathrm{d}u$$

$$1 = A\left(\frac{2\pi k_\mathrm{B}T}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$A = \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{9.7.2}$$

因此

$$p(u)\mathrm{d}u = \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{mu^2}{2k_\mathrm{B}T}}\mathrm{d}u \tag{9.7.3}$$

这就是一维速率分布定律,它同样适用于速率分量 v 及 w。根据平均值的公式,一维速率 u 的平均值为

$$\langle u\rangle = \left(\frac{k_\mathrm{B}T}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{9.7.4}$$

三维速率分布可以由一维速率分布得到。随机取出一个分子,其速率在 u 和 $u+\mathrm{d}u$、v 和 $v+\mathrm{d}v$ 和 w 和 $w+\mathrm{d}w$ 之间的概率为

$$p(u,v,w)\mathrm{d}u\mathrm{d}v\mathrm{d}w = \left(\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B}T}\right)^{\frac{3}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2)}{2k_\mathrm{B}T}}\mathrm{d}u\mathrm{d}v\mathrm{d}w \tag{9.7.5}$$

如果只对速率的值 c 感兴趣,可将 $\mathrm{d}u\mathrm{d}v\mathrm{d}w$ 转换为球坐标:

$$\mathrm{d}u\mathrm{d}v\mathrm{d}w=4\pi c^2\mathrm{d}c \tag{9.7.6}$$

故有

$$p(c)\mathrm{d}c=4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{\frac{3}{2}}c^2\mathrm{e}^{-\frac{mc^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}\mathrm{d}c \tag{9.7.7}$$

这就是 Maxwell 得出的气体分子的速率分布定律。由于 $p(c)\mathrm{d}c$ 也就是速率在 $\mathrm{d}u\mathrm{d}v\mathrm{d}w$ 内的分子数 $\mathrm{d}N$ 占总分子数 N 的分数$\frac{\mathrm{d}N}{N}$,故上式也可以写为

$$\frac{\mathrm{d}N}{N}=4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{\frac{3}{2}}c^2\mathrm{e}^{-\frac{mc^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}\mathrm{d}c \tag{9.7.8}$$

三维气体可有下列三种平均速率:

平均速率:
$$\bar{c}=\left(\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{9.7.9}$$

均方根速率:
$$\sqrt{\overline{c^2}}=\left(\frac{3k_{\mathrm{B}}T}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{9.7.10}$$

最概然速率:
$$c^*=\left(\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{9.7.11}$$

依同样方法,可以得出在二维面上气体速率值 c 的分布:

$$\frac{\mathrm{d}N}{N}=\left(\frac{m}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\mathrm{e}^{-\frac{mc^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}c\,\mathrm{d}c \tag{9.7.12}$$

求出二维气体的速率值在 c_0 以上的分子数占总分子数的分数是很有用处的,

$$\begin{aligned}\frac{\Delta N_{c_0\to\infty}}{N}&=\left(\frac{m}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\int_{c_0}^{\infty}\mathrm{e}^{-\frac{mc^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}c\,\mathrm{d}c\\&=\mathrm{e}^{-\frac{mc_0^2}{2k_{\mathrm{B}}T}}\\&=\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_0}{k_{\mathrm{B}}T}}\end{aligned} \tag{9.7.13}$$

式中 $\varepsilon_0=\frac{1}{2}mc_0^2$。

在讨论分子碰撞问题时,为了简化计算,假设一个分子静止不动,另一个分子以相对速率运动。这样,双体碰撞的力学公式就可以用单个物体的力学公式来代替。只要在单体公式中把质量 m 换为折合质量 $\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$,把速率值 c 换为相对速率 c_{R},因此有

$$\frac{\mathrm{d}N}{N}=4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{\frac{3}{2}}\mathrm{e}^{-\frac{mc_{\mathrm{R}}^{2}}{2k_{\mathrm{B}}T}}c_{\mathrm{R}}^{2}\mathrm{d}c_{\mathrm{R}} \tag{9.7.14}$$

这就是相对速率 c_{R} 的分布定律,容易证明,平均相对速率 $\langle c_{\mathrm{R}}\rangle$ 是

$$\begin{aligned}\langle c_{\mathrm{R}}\rangle&=\left(\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}\\&=\left[\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi}\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}\\&=\left[\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi m_1}+\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi m_2}\right]^{\frac{1}{2}}=\left[\langle c_1\rangle^2+\langle c_2\rangle^2\right]^{\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

或

$$\langle c_{\mathrm{R}}\rangle^2=\langle c_1\rangle^2+\langle c_2\rangle^2$$

§9.8　单粒子配分函数

在 Boltzmann 分布律

$$n_i=N\frac{\omega_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/k_{\mathrm{B}}T}}{\sum_i\omega_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/k_{\mathrm{B}}T}}$$

中,加和 $\sum_i\omega_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/k_{\mathrm{B}}T}$ 在统计热力学中具有重要意义。以后我们将看到,所有的热力学量均可以用这个加和来表示和求算。令 q 代表这个加和,

$$q=\sum_i\omega_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/k_{\mathrm{B}}T} \tag{9.8.1}$$

q 称为单粒子配分函数,也称状态和。

q 中的任一项 $\omega_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/k_{\mathrm{B}}T}$ 反映了能级 ε_i 上的 ω_i 个量子态被粒子占有的有效性,因而称为能级 ε_i 上的有效量子态数,于是,单粒子配分函数 q 就是单粒子所有可及能级上有效量子态数的总和。

q 的数值与能量标度零点的选择有关,有两种选择法。一种是以粒子的最低能级为 ε_1,于是

$$\begin{aligned}q&=\omega_1\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/k_{\mathrm{B}}T}+\omega_2\mathrm{e}^{-\varepsilon_2/k_{\mathrm{B}}T}+\cdots\\&=\sum_{i=1}\omega_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/k_{\mathrm{B}}T}\end{aligned} \tag{9.8.2}$$

另一种方法是把粒子的最低能级选作能量标度的零点,这时,$\varepsilon_i\geqslant0$,$\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/k_{\mathrm{B}}T}\leqslant1$,

$i=1,2,3,\cdots$，而且

$$q=\omega_1+\omega_2 e^{-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/k_B T}+\omega_3 e^{-(\varepsilon_3-\varepsilon_1)/k_B T}+\cdots$$
$$=\sum_{i=1}\omega_i e^{-(\varepsilon_i-\varepsilon_1)/k_B T} \tag{9.8.3}$$

单粒子配分函数 q 是无穷项的加和，但这个加和是收敛的，因而它是具有有限值的无量纲数。至于加和收敛的快慢要看能级间隔 $\Delta\varepsilon$ 和温度。当 $\Delta\varepsilon$ 很大或低温时，加和收敛快，在 $\Delta\varepsilon$ 很大时，$q=\omega_1$ 是可能的。当 $\Delta\varepsilon$ 很小时，加和收敛慢，q 可以有一个很大的值，甚至是天文数字。

如果我们取粒子的最低能级为能量标度的零点，且假设能级是非简并的，则

$$q=1+e^{-\varepsilon_2/k_B T}+\cdots\geqslant 1$$

这时，粒子最大布居在最低能级。如果能级是简并的，则在加和中可能出现最大项，过此之后才衰减，此时粒子的最大布居将不在最低能级(见习题 9.16)。

根据单粒子配分函数定义，Boltzmann 分布式可以写为

$$n_i=\frac{N}{q}\omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}\quad(i=1,2,3,\cdots) \tag{9.8.4}$$

不难看出，尽管 ε_i 和 q 与能量零点的选择有关，但最概然分布数 n_i 则与能量零点的选择无关。

由单粒子配分函数定义可知，q 是体系的热力学温度 T 和单粒子能级 ε_i 的函数。根据量子力学原理，独立子体系的单粒子能级是外参量的函数，如果只有体积 V 一个外参量，则

$$\varepsilon_i=\varepsilon_i(V)$$

三维自由平动子就是一例。因此，单粒子配分函数 q 是温度和体积的函数。即

$$q=q(T,V) \tag{9.8.5}$$

这一点对于热力学函数的统计力学诠释很重要。

单粒子配分函数 q 按能级求和可以改写为按量子态求和：

$$q=\sum_i\omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}=\sum_r e^{-\varepsilon_r/k_B T} \tag{9.8.6}$$

其中 r 是单粒子量子态的标号。由此可见，$e^{-\varepsilon_i/k_B T}$是一个量子态可被粒子占据的有效态数，而配分函数 q 则是体系可及单粒子量子态的有效态数之总和，$e^{-\varepsilon_i/k_B T}$被称为 Boltzmann 因子。

§9.9　统计分布律是体系状态的统计描述

体系用一组完备的宏观参量描述的状态称为宏观状态。用广义坐标和广义动量或者波函数描述的状态称为微观状态，用统计分布律描述的状态称为统计态。统计描述是沟通宏观与微观的桥梁。Boltzmann 分布律描述的统计态如下表。显然，我们可以将 Boltzmann 分布律表成下列连等式：

$$\frac{\omega_1 e^{-\varepsilon_1/k_B T}}{n_1}=\frac{\omega_2 e^{-\varepsilon_2/k_B T}}{n_2}=\cdots=\frac{\omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{n_i}=\cdots=\frac{q}{N}\tag{9.9.1}$$

它表明，“独立子体系在平衡态下，各能级 ε_i 上每个粒子平均具有的有效量子态数彼此相等，而且就等于体系中每个粒子平均具有的有效量子态数 q/N”。这一表述可称为粒子在能级间的平衡条件。

粒子的可及能级	能级上的量子态数(简并度)	能级有效量子态数	能级上最概然分布的粒子数
ε_1	ω_1	$\omega_1 e^{-\varepsilon_1/k_B T}$	$n_1=\frac{N}{q}\omega_1 e^{-\varepsilon_1/k_B T}$
ε_2	ω_2	$\omega_2 e^{-\varepsilon_2/k_B T}$	$n_2=\frac{N}{q}\omega_2 e^{-\varepsilon_2/k_B T}$
⋮	⋮	⋮	⋮
ε_i	ω_i	$\omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}$	$n_i=\frac{N}{q}\omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}$
⋮	⋮	⋮	⋮

在宏观上，为了区分物质存在的不同集聚形态，引入了相的概念。现在，我们将它应用于分子能级这一层次上，把不同能级上的分子认为是物质存在的不同集聚形态，于是就可将同一能级上的分子当成是一个微观相，而式(9.9.1)所表达的就是微观相的平衡条件。我们用微观相这一概念刻画各能级上粒子存在的形态，这样，一个宏观上的均相系，从统计态的观点看来则是大量不同微观相的平衡条件。若体系中各微观相的每个粒子平均具有的有效量子数不等时，体系就不会处于统计平衡态，这时便发生微观相变，粒子将在能级间进行不是动态平衡的跃迁。

对于理想气体(它是独立的离域子体系)可以证明，分子 Gibbs 自由能 G/N(也就是偏分子 Gibbs 自由能——化学势)与每个粒子平均具有的有效量子态数 q/N 存在下列关系

$$\mu(T,p)=-k_B T\ln\frac{q}{N}\tag{9.9.2}$$

由此可见，理想气体的化学势是粒子平均具有的有效量子态数的定量量度。理想气体的微观相变的方向应是粒子从每个粒子平均具有的有效量子态数小的微观相向大的微观相转移，直到各微观相的粒子平均具有的有效量子态数相等为止，体系便达到统计平衡态。

对于封闭的独立子体系，统计态的变化表现在 ε_i 与 n_i 的改变上。由于 ε_i 仅决定于外参量 V（因为我们只讨论仅有一个外参量 V 的情况），因此 q、Ω、n_i 都是宏观参量 T、V 的函数，即统计态随宏观态而变，这就是我们在以下章节阐述热力学定律的统计含义的直接基点。

§9.10 独立子体系求统计平均值的公式

设体系含有 N 个全同粒子，粒子占据单粒子量子态 r 的概率为

$$P_r = \frac{e^{-\varepsilon_r/k_B T}}{q}$$

而粒子的任一性质 x 在量子态 r 上的值为 x_r，则粒子性质 x（微观量）的统计平均值为

$$\bar{x} = \sum_{\text{量子态}\,r} P_r x_r = \sum_r \frac{x_r e^{-\varepsilon_r/k_B T}}{q}$$

若粒子的性质 x 在能级 ε_i 上的 ω_i 个量子态都有相同的值 x_i，而粒子占据能级 ε_i 上 ω_i 个量子态的概率为

$$P_i = \frac{\omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{q}$$

因此粒子性质 x 的统计平均值为

$$\bar{x} = \sum_i P_i x_i = \sum_i \frac{x_i \omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{q} \tag{9.10.1}$$

而体系性质 $X = \sum_{i=1}^{N} x_i$ 的统计平均值即为

$$\begin{aligned}\bar{X} = N\bar{x} &= \sum_r \frac{x_r N e^{-\varepsilon_r/k_B T}}{q} = \sum_r n_r x_r \\ &= \sum_i \frac{x_i N \omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{q} = \sum_i n_i x_i \end{aligned} \tag{9.10.2}$$

其中 n_r、n_i 分别为个体量子态 r 与能级 ε_i 上的最概然分子数。

以粒子的能量为例，粒子的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \sum P_i \varepsilon_i = \sum_i \frac{\varepsilon_i \omega_i e^{-\varepsilon_i / k_B T}}{q}$$

N 个粒子体系的平均能量(即体系的内能)E 为

$$E = N\bar{\varepsilon} = \sum_i \frac{N\varepsilon_i \omega_i e^{-\varepsilon_i / k_B T}}{q}$$

$$= Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \tag{9.10.3}$$

这就是说,若配分函数 q 作为 T、V 的函数已知,由式(9.10.3)即可求算体系的平均能量。

在这里,我们要借求单原子气体分子的一维平动的平均能来说明 Largrange 未定乘数 β 的取值。

在第一章中我们已知,独立子体系中粒子的一维平动运动的单粒子能级的能量是

$$\varepsilon_n = \frac{h^2}{8ml^2} \cdot n^2 = cn^2, c = \frac{h^2}{8ml^2}$$

式中 n 为平动量子数。于是($\omega_n = 1, n = 1,2,\cdots$)

$$E = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{cn^2 e^{-\beta cn^2}}{q}$$

式中 $q = \sum\limits_{n=1}^{\infty} e^{-\beta cn^2}$。当能级间隔非常小时,例如在平动能级或分子在解离阈值附近的振动能级(经典极限情况),上式 q 中的加和可以用积分代替。

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{\infty} \frac{cn^2 e^{-\beta cn^2} dn}{q} = \frac{c}{q} \int_0^{\infty} n^2 e^{-\beta cn^2} dn$$

上式中的积分可用分项积分法求得,

$$\bar{\varepsilon} = \frac{c}{q} \times \frac{q}{2\beta c} = \frac{1}{2\beta}$$

在热力学中我们知道,单原子气体的热容为 $\frac{3}{2}R$,在一个自由度上,单个原子的平均热容为 $\frac{1}{2}\frac{R}{L}$,因而在温度 T 时,单个原子的一维平均平动能量为 $\frac{1}{2}k_B T$,比较上式有

$$\frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} k_B T$$

因而

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \tag{9.10.4}$$

实际上,式(9.10.4)并不只限于单原子气体的平动,我们以后(见§10.3)将看到,对任何独立子体系,式(9.10.4)都成立。从上式还可看出,如果把两个孤立的独立子体系用一个导热壁相接触,达到热平衡时二体系的温度相同,因而它们的 β 也相同,但它们的另一个 Largrange 乘数 α 并不一定相同。

参考资料及课外阅读资料

1. 唐有祺．统计力学及其在物理化学中的应用．北京:科学出版社,1964
2. 汪志诚．热力学·统计物理　第二版．北京:高等教育出版社,1997
3. Mc Clelland.B J. 著．统计热力学．龚少明译．上海:上海科学技术出版社,1980
4. 蒋子铎．麦克斯伟尔分布与玻兹曼 H 定理．化学通报,1980,5:301

习　　题

1. 现设有一座 10 层楼宿舍,每层有 10000 个编了号的房间(ω_i),宿舍内共住 100 人(N),每层分住 10 人(n_i)。

(1) 如不考虑这 100 人的姓名和每个房间所住人数不限,住法有多少种?

(2) 如不考虑这 100 人姓名,而每个房间至多只能住 1 人,有多少种住法?

(3) 如考虑这 100 人姓名,上述两种情况如何修正?

$\left[(1)\ \prod_{10} \frac{(n_i+\omega_i-1)!}{n_i!\ (\omega_i-1)!} = \left[\frac{10009!}{10!\ 9999!}\right]^{10}, (2)\ \prod_{10} \frac{\omega_i!}{n_i!\ (\omega_i-n_i)!}\right.$

$\left.(3)\ N!\ \prod_{10} \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!}(\text{不限}), N!\ \prod_{10} \frac{\omega_i!}{n_i!\ (\omega_i-n_i)!}\right]$

2. 今有 N 个不同的物体分放许多箱,其中只能放 1 个物体的箱子 m_1 个,只能放 2 个物体的箱子 m_2 个……只能放 k 个物体的箱子 m_k 个,试求将 $N = \sum_{k\geqslant 1} k m_k$ 个可分辨的物体放在各个箱中的可能的分配方式数。

$[N!\ /\prod_k (k!)^{m_k} m_k!]$

3. 请写出 $\frac{(\omega+n-1)!}{(\omega-1)!\ n!}$ 和 $\frac{\omega!}{(\omega-n)!\ n!}$ 当 $\omega \gg n$ 时的近似式。$[\omega^n/n!]$

4. 设有一个圆柱形铁皮箱,体积为 $V=\pi R^2 L = 1000\ \text{cm}^2$,试问铁皮面积($S=2\pi R^2+2\pi RL$)为最小时,圆柱半径 R 和高 L 有何关系?铁皮面积最小为多大?$[L=2R, S=554\ \text{cm}^2]$

5. 无规行走问题：某醉汉(神志不清)走路忽左忽右，后一步的取向与前一步无关。设此人共走了 N 步，向右走了 n 步，概率为 P_R 向左走了 $N-n$ 步，请证明其概率为

$$P(n)=\frac{N!}{n!\ (N-n)!}P_R^n(1-P_R)^{N-n}$$

6. 设 N 个分子处于体积 V 中，试求 n 个分子处在 v(V 中之一部分)的概率，并求概率最大的 n 值。

$$\left[P_N^n=\frac{N!}{n!\ (N-n)!}\left(\frac{v}{V}\right)^n\left(1-\frac{v}{V}\right)^{N-n},\frac{n}{N}=\frac{v}{V}\right]$$

7. 设有一离域子体系，体积 V 分成相等的两个部分，各有粒子数为 M 和 $(N-M)$，形成一个空间分布。

(1) 证明体系的各个部分所拥有的全部空间构型总数

$$\Omega=\sum_{M=0}^{N}t(M)=\sum_{M=0}^{N}\frac{N!}{M!\ (N-M)!}=2^N$$

(2) $M=\frac{N}{2}\pm m$ 的空间分布出现的概率为

$$P\left(\frac{N}{2}\pm m\right)=\sqrt{\frac{2}{\pi N}}e^{-2m^2/N}$$

(3) 利用误差函数 $\mathrm{erf}x=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-y^2}dy$，证明

$$\int_{-2\sqrt{N}}^{2\sqrt{N}}\sqrt{\frac{2}{\pi N}}e^{-\frac{2m^2}{N}}dm=\int_{-2\sqrt{N}}^{2\sqrt{N}}\sqrt{\frac{1}{\pi}}e^{-y^2}dy=0.9993$$

(4) 由上提出你对最概然分布的看法。

8. 著名的 Clapeyron - Clausius 方程为 $\mathrm{d}\ln p/\mathrm{d}T=\Delta_l^g H_m/RT^2$，表示液体蒸气压 p 对温度 T 的依赖关系，$\Delta_l^g H_m$ 为摩尔汽化焓，气压计压力 p 对海拔 h 的等温关系式为 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}h=\rho g$，式中 ρ 为气体密度，g 为重力加速度，若为理想气体，请分析此二式与最概然分布律有相似之处吗？

9. 描述振动有振动特征温度 $\theta_v=h\nu/k_B$，振动配分函数 $q_v=(1-e^{-\theta_v/T})^{-1}$，此时取振动基态为能量零点。对于 I_2，已知 $\theta_v=308$ K，求 I_2 理想气体分子处在振动第一激发态的概率为 0.20 时的温度。如果满足该条件的温度有二个，请根据 Boltzmann 分布给以合理的解释。[240 K，952 K]

10. N 个 AB 分子的理想气体，设分子可及的能级只有三个，它们依次相差的能量为 ε，各能级都是非简并的。AB 分子的解离能为 D_0。

(1) 请写出以分子基态为能量零点的分子配分函数 q_0 和以 A、B 两原子相距无限远的基态为能量零点的分子配分函数 q，并写出 q 与 q_0 的关系式；

(2) 设 n_1、n_2、n_3 依次为分子由低到高能级上的最概然分子数，请证明

$$n_1n_3=(N-n_1-n_3)^2$$

11. 对任何双原子分子，请论证下列结论的正确性：

(1) 分子占据振动第一激发态的概率在$\frac{\theta_v}{T}=\ln 2$时最大，其值都是25%；

(2) 在$T=\theta_v$时，分子占据振动第一激发能级的概率都为$e^{-1}-e^{-2}=0.2325$。

12. CO分子的核间距离$R=1.1282\times10^{-10}$ m，C与O的摩尔质量分别为0.01201 kg·mol^{-1}和0.01600 kg·mol^{-1}。

(1) 求算CO分子的转动惯量I与转动特征温度θ_r；

(2) 求1 mol CO理想气体在298 K下占据$J\geqslant3$的能级上的分子数。

[(1) 14.50×10^{-47} kg·m^2，2.777 K；(2)5.535×10^{23}]

13. 设Boltzmann分布适用于某一体系。实验测知前5个允许分子能级分别为$\varepsilon_0=0$，$\varepsilon_1=1.106\times10^{-20}$ J，$\varepsilon_2=2.212\times10^{-20}$ J，$\varepsilon_3=3.318\times10^{-20}$ J，$\varepsilon_4=4.424\times10^{-20}$ J。

(1) 求$T_1=300$ K时的$\sum_i e^{-\varepsilon_i/k_BT}$；

(2) 在每一能级上分子的分数；

(3) 根据$E=\sum n_i\varepsilon_i$，求体系之总能量；

(4) 求n_1/n_0，n_2/n_1，n_3/n_4；

[(1) 1.0744；(2) 0.9307，0.064，0.0045，0.0003，0；(3) 496 J·mol^{-1}；(4) 0.0693]

14. 三维立方匣的边长为$a=0.300$ m，设其中充以理想气体，按能量均分定律，平均平动能为$(3/2)k_BT$。

(1) 根据平动能级公式求平动量子数$n(n^2=n_x^2+n_y^2+n_z^2)$；

(2) 对于O_2(g)，求在$\varepsilon_t(1,1,1)$和$\varepsilon_t'(1,1,2)$之$\Delta\varepsilon_t$，并比较$T=298$ K时的$\Delta\varepsilon_t/\varepsilon_t$；

(3) 讨论平动配分函数与T、p、V之关系，并计算298 K、$V=24.47$ dm^{3}容器中O_2之分子配分函数q_t；

(4) 讨论q_t与分子质量m之关系，并由此求上述条件下O_3(g)和O(g)的配分函数；

(5) 在$q_t<10$时，平动能很小，此时很难按经典粒子处理，试问(3)中之O_2(g)的温度应为多少？

[(1) 2.286×10^{10}；(2) 3.643×10^{-41} J，5.90×10^{-21}，(3) 4.341×10^{30}；(4) $q_t(O)=1.534\times10^{30}$，$q_t(O_3)=7.975\times10^{30}$；(5) $T=5.197\times10^{-18}$ K≈0 K]

15. 一个分子有单线态和三线态两种电子能态，单线态较三线态能量高

4.11×10^{-21} J，其简并度分别为 $\omega_{e,0}=3$，$\omega_{e,1}=1$，$T=298.15$ K 时，求该分子的电子配分函数、三线态与单线态的分子数之比。[3.368,8.15]

16．设 J 为转动量子数，能级简并度为 $2J+1$，今已知 CO 的转动特征温度 $\theta_r=h^2/(8\pi Ik_B)=2.8$ K，请找出在 270K 时 CO 能级分布数最多的 J 值。[6]

17．对于双原子分子的理想气体，在 $T\gg\theta_r$ 的条件下，请论证在 J 为靠近 $\frac{1}{2}\left(\sqrt{2T/\theta_r}-1\right)$ 的整数转动能级上的分子数最多。

18．将 N_2（理想气体）在电弧中加热，从光谱中观察到处在第一振动激发态的分子数 n_1 与振动基态的分子数 n_0 之比为 0.26，N_2 之振动基频 $\nu=7.075\times10^{13}\text{s}^{-1}$。

(1) 证明该气体处于振动能级的平衡分布；

(2) 求该气体所处的温度（一种测温方法）。[2520 K]

19．1 mol 纯物质理想气体，分子的某内部运动形式只有三个可及能级，各能级的能量（ε_i）和简并度（ω_i）分别为 $\varepsilon_1=0$，$\omega_1=1$；$\varepsilon_2/k_B=100$ K，$\omega_2=3$；$\varepsilon_3/k_B=300$ K，$\omega_3=5$。

(1) 计算该内部运动形式在 200 K 时之分子配分函数；

(2) 计算 200 K 时，能级 ε_2 上在最概然分布时之分子数（总分子数为 $L=6.023\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}$）；

(3) 当 $T\to\infty$ 时，求三个能级上最概然分子数之比。

[(1) 3.9353，(2) 2.785×10^{23}，(3)1:3:5]

20．每一个量子态所能容纳的粒子数没有限制的全同离域粒子属 Bose 子，如光子或由偶数个粒子组成的原子和分子。

(1) 请导出微观状态数（布居数）为 $\Omega=\prod_i\frac{(n_i+\omega_i-1)!}{n_i!\ (\omega_i-n_i)!}$ 且当 $\omega_i\gg n_i$ 时，$\Omega=\prod_i\frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!}$；

(2) 应用导出 Boltzmann 统计分布律相同的办法导出最概然分布或 ε_i 能级上的最概然粒子数为

$$n_i=\frac{\omega_i}{e^{-\alpha}e^{-\beta\varepsilon_i}-1}$$

此即 Bose－Einstein 分布律，且 $e^{-\alpha}e^{-\beta\varepsilon_i}\gg1$ 时，转化为 Boltzmann 分布律 $n_i=\omega_i/(e^{\alpha}e^{\beta\varepsilon_i})$。

21．一个量子态最多只能容纳一个粒子，属 Fermi 子，如电子、质子和由奇数个基本粒子组成的原子或分子。

(1) 请导出微观状态数(布居数)$\Omega_{FD}=\prod_i \omega_i!/[n_i!(\omega_i-n_i)!]$,且当 $\omega_i \gg n_i$ 时,$\Omega_{FD}=\prod_i \omega_i^{n_i}/n_i!$;

(2) 请采用 Lagrange 不定乘数法导出 Fermi－Dirac 统计分布律 $n_i=\omega_i/(e^{-\alpha}e^{-\beta\epsilon_i}+1)$,且当 $e^{-\alpha}e^{-\beta\epsilon_i}\gg 1$ 时即可得到 Boltzmann 统计分布律。

22. 根据 Fermi 子和 Bose 子的性质,下列粒子属于何种粒子?

α 粒子,^4He,正电子 e^+,$^6Li^+$,$^7Li^+$

[e^+ 及 $^7Li^+$ 是 Fermi 子]

23. 推导出三维速率分布的最概然速率式(9.7.11)。

10 热力学宏观量的统计诠释和求算

§10.1 热力学第一定律

统计力学不能证明能量守恒原理，相反，它还必须根据该原理解决问题，但统计力学可以阐明热力学第一定律的微观含义。在§9.10中，我们已经得出体系的平均能量即内能的统计表示式

$$\begin{aligned} E &= \sum_i n_i \varepsilon_i \\ &= N\langle \varepsilon \rangle \\ &= Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \tag{10.1.1}$$

并且指出，如果粒子配分函数 q 作为 T 和 V 的函数已知，就可以求算 E。

热力学体系在封闭条件下与外界相互作用时，统计状态便发生改变，具体表现在 n_i 与 ε_i 的改变上，n_i 是受概率规律支配的统计量，而 ε_i 是取决于外参量的力学量。因此，体系平均能量的改变从统计态上看来源于两种不同性质的因素。据此，在统计力学意义上定义了热与功。

外参量保持不变(因而 ε_i 不变)下，体系平均能量的增值称为体系吸收的热量，用符号 Q 或 δQ 表示。从统计态上看，体系吸收的热量就是仅由于粒子分布数 n_i 改变所引起的体系平均能量的增值。在粒子分布数 $n_i(i=1,2,\cdots)$ 保持不变(即绝热)下，仅由体系外参量改变而引起体系平均能量增值称为外界对体系作的宏观功，用符号 W 或 δW 表示。

在一般情况下，封闭体系与外界相互作用既不是绝热的，也不是保持外参量固定不变，这时，体系既吸热同时外界对它又作功，体系平均能量的增值即为

$$\Delta E = Q + W$$

对于微变过程则为

$$dE = \delta Q + \delta W$$

这就是封闭体系的热力学第一定律。

根据引起统计态变化的两种不同性质的因素，用体系平均能量的增值所定义的宏观功与热显然是统计平均量，同时也就区分了功与热这两种不同交换形式的能量。功用力学方法能加以控制，它是力学量。热与粒子的重新分布相联系，它是分子水平上的能量交换，不能用力学方法加以控制。因此，热是不属于纯粹力学范畴的量。

可逆过程的功与热具有特殊意义，如果体系与外界的相互作用无限小，其过程是可逆进行的，依据式(10.1.1)，体系平均能量的变化可写成微分形式

$$dE = \sum_i n_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dn_i \tag{10.1.2}$$

依据功与热的定义，在该微小的可逆过程中，外界对体系作的宏观功即为

$$\delta W = \sum_i n_i d\varepsilon_i \tag{10.1.3}$$

当体系仅有一个外参量 V 时(不难推广到多个外参量的情况)，则 ε_i 只是 V 的函数，即

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i(V)$$

将 $d\varepsilon_i = \frac{d\varepsilon_i}{dV}dV$ 代入式(10.1.3)，

$$\delta W = \sum_i \left(n_i \frac{d\varepsilon_i}{dV}\right)dV \tag{10.1.4}$$

式中的$\frac{d\varepsilon_i}{dV}$是具有纯力学意义的量。

将式(10.1.4)与力学中体积功的公式对比，立即可以看出，$\sum_i \left(n_i \frac{d\varepsilon_i}{dV}\right)$就是与 V 共轭的、外界对体系的平均广义作用力，即外压力，今用符号 Y 表示，而$\frac{d\varepsilon_i}{dV}$就是与外参量 V 共轭的、外界对能级 ε_i 上的一个粒子的广义作用力，它就是外压力 Y 所对应的微观量。

在可逆过程中，体系的压力与外压力数值上相等，但符号相反。因此，体系的压力为

$$p = -Y = -\sum_i \left(n_i \frac{d\varepsilon_i}{dV}\right)$$

$$= -\sum_i \left(\frac{N}{q}\omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}\frac{d\varepsilon_i}{dV}\right)$$

$$= Nk_B T\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T \qquad (10.1.5)$$

这就是体系压力的统计表达式。

于是，外界对体系在微变可逆过程中作的功即为

$$\delta W = -Nk_B T\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T dV = -p dV \qquad (10.1.6)$$

而体系在该过程中吸的热则为

$$\delta Q = \sum_i \varepsilon_i dn_i = dE - \delta W \qquad (10.1.7)$$

$$= Nk_B\left[d\left\{T^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V\right\} + T\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T dV\right]$$

式(10.1.6)和式(10.1.7)分别为可逆功与热的统计表达式，它们可用粒子的配分函数 q 进行求算。

§10.2　统计熵和熵增加原理

在热力学中，熵函数的引入和熵增加原理的建立是热力学第二定律的中心内容。在统计热力学中，统计熵的引入也是一个关键问题，只有将熵与微观量联系起来，热力学的统计理论才能完备，而熵增加原理和热力学第二定律的统计实质也就不难理解了。

我们在§9.3中指出，体系的可及微观状态数 Ω 是 E、N 和外参量 V 的函数，即

$$\Omega = \Omega(N, E, V)$$

由于熵函数是广延量，所以当粒子数也变化时，对于一个只做体积功的单组分均相体系，热力学给出

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} dN$$

所以熵也是 N、E 和 V 的函数：

$$S = S(N, E, V)$$

因此，当热力学参量 N、E 和 V 确定时，体系的熵和 Ω 也就都确定了。为了寻

找 S 与 Ω 的关系，仍以单组分均相体系为例，我们可以把它分割为宏观参数为 (N_1, E_1, V_1) 和 (N_2, E_2, V_2) 两个体系：

$$\boxed{N, E, V} \longrightarrow \boxed{N_1, E_1, V_1} + \boxed{N_2, E_2, V_2}$$

由于熵是广度性质，故应有加和性：

$$S(N, E, V) = S_1(N_1, E_1, V_1) + S_2(N_2, E_2, V_2) \tag{10.2.1}$$

但在求算 Ω 时依据的是排列组合定律，故应有相乘性，即

$$\Omega(N, E, V) = \Omega_1(N_1, E_1, V_1)\Omega_2(N_2, E_2, V_2) \tag{10.2.2}$$

要想同时满足以上二式，S 和 Ω 必须具有下列的函数关系，

$$S(N, E, V) = c\ln\Omega(N, E, V) \tag{10.2.3}$$

式中 c 为比例系数，它与体系的特性无关。这样，我们就对以上三个体系有如下的表示式，它既符合熵的加和性又符合 Ω 的相乘性，

$$S_1 = c\ln\Omega_1$$
$$S_2 = c\ln\Omega_2$$
$$S = S_1 + S_2 = c\ln(\Omega_1\Omega_2)$$

现在我们要确定式(10.2.3)中比例系数 c 的值。考虑 1 mol 理想气体的绝热自由膨胀，设想在初态时，1 mol 气体被一绝热隔板隔离在体积为 V_f 的容器(绝热的)中一小部体积 V_i 中，余下的体积 $V_f - V_i$ 为真空。隔板抽开后，气体由 V_i 向 V_f 膨胀而充满全部容器。如果只有一个分子，当隔板抽去后，它仍停留在 V_i 中的概率与它处于 V_f 中的概率之比为 $\dfrac{V_i}{V_f}$，分子肯定必然在 V_f 内，这个比率不受其它分子存在的影响。如果有两个分子，则隔板抽去，两个分子停留在 V_i 中的概率与处于 V_f 中之概率比为 $\left(\dfrac{V_i}{V_f}\right)^2$。对于 1 mol 气体，这个概率比是 $\left(\dfrac{V_i}{V_f}\right)^L$，它应该等于始态和终态的可及微观状态数 Ω 之比：

$$\frac{\Omega_f}{\Omega_i} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^L \tag{10.2.4}$$

如果式(10.2.3)是对的，则绝热膨胀的熵变为

$$\Delta S = c\ln\Omega_f - c\ln\Omega_i = c\ln\frac{\Omega_f}{\Omega_i}$$

与式(10.2.4)对比,可得

$$\Delta S = c\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)^L = Lc\ln\frac{V_f}{V_i}$$

但是,根据热力学定律,1 mol 理想气体从 V_i 绝热膨胀至 V_f 时的熵变是

$$\Delta S = R\ln\frac{V_f}{V_i}$$

因此

$$Lc = R$$

$$c = \frac{R}{L} = k_B \tag{10.2.5}$$

式(10.2.5)说明,式(10.2.3)中的比例系数等于玻耳兹曼常数 k_B。这样,我们就得出著名的 Boltzmann 公式:

$$S = k_B\ln\Omega \tag{10.2.6}$$

Boltzmann 公式把熵函数与体系的可及微观状态数联系起来,因而构成了热力学和统计力学之间的一座桥梁。它表明,原则上可以通过计算 Ω 来计算熵。依据式(10.2.6)定义的熵称为统计熵。

Boltzmann 公式具有普遍性,对任何平衡体系均适用。对于非平衡体系,由于 Ω 仍有意义,因此通过 Boltzmann 公式也可以定义非平衡态的熵。

Boltzmann 公式表现的是 S 与 Ω 的联系,它没有也不可能规定 Ω(因而也是 S)的绝对数值。体系的可及微观状态数 Ω 取决于物质的全部运动形态(如平动,转动,振动,电子运动,核运动,等等),由于物质的运动形态是无穷尽的,因而无法确定 Ω 的绝对数值,这就表明 S 的绝对值也无法确定,只能求两个状态的熵差。

根据 Boltzmann 公式,我们可以把热力学第二定律中的熵增加原理改为用体系的可及微观状态数 Ω 表示的形式。因为在绝热封闭体系或孤立体系中,熵在可逆过程中保持不变,而在不可逆过程中,熵总是有增无减。因此,熵增加原理还可表示为:对于绝热封闭或孤立体系,体系的可及微观状态数 Ω 在可逆过程中保持不变,但在不可逆过程中 Ω 增大,直到达到最大值。即

$$\Omega = \Omega(N_1, N_2, \cdots, N_r, E, V)$$

$$\mathrm{d}\Omega \geqslant 0 \begin{pmatrix} > & \text{不可逆过程} \\ = & \text{可逆过程} \end{pmatrix} \tag{10.2.7}$$

我们已经知道,封闭体系的绝热可逆过程是能级分布数 n_i 不变的过程,只可能是能级 ε_i 改变,但能级简并度 ω_i 并不因而改变。因此,根据 Ω 表示式:

$$\Omega = \prod_i \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!}$$

则可知 Ω 也一定保持不变。由此可见,绝热可逆过程中,$d\Omega = 0$ 是前面结果的必然推论,但 $d\Omega > 0$ 则是从热力学转变过来的结果。

应该指出,这种第二定律的统计表述却含有新的内容,它对过程的不可逆性(方向性)有更为深刻的解释,指出过程的不可逆性是统计的效果。我们仍以上一节 1 mol 理想气体绝热膨胀为例。设 $V_f = 2V_i$,则气体在绝热过程中的熵变为 $\Delta S = Lk_B \ln 2$。根据 Boltzmann 公式,

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = e^{\frac{S_2 - S_1}{k_B}} = e^{\frac{\Delta S}{k_B}}$$

$$= 2^L = 10^{1.8 \times 10^{23}}$$

这就是说,终态的 Ω_2 是始态 Ω_1 的 2^L 倍,若将终态的概率当做 1,则全部气体分子在隔板抽开后同时都集中回到始态的体积的概率为

$$\frac{\Omega_1}{\Omega_2} = \frac{1}{2^L} = 10^{-1.8 \times 10^{23}}$$

显然,这个概率实在太小。但应看到,始态的气体分子自动恢复到原来状态的过程从统计上看则是有一定可能的,只是由于出现的概率太小,从宏观上根本观察不到而已,于是就在宏观上表现出过程具有方向性。所以说,过程的不可逆性完全是统计的效果,这就是熵增加原理的微观实质,这与宏观热力学中认为逆过程一点可能性都不存在的绝对论断有原则性差别。

§10.3 Ω与 q 的关系

Boltzmann 公式给出 S 与 Ω 的联系,因而也给出了用统计力学方法从 Ω 计算熵函数的途径,但在统计力学中往往更方便的是由粒子的配分函数 q 来计算热力学宏观量,因此,我们必须明确 Ω 与 q 的关系。

在§9.5 中我们曾经论证过,在 E、V、N 恒定的平衡体系中,当 $N \approx 10^{24}$ 时,最概然分布所拥有的微观状态数的对数与体系的一切可及的微观状态数的对数之间的差别可以忽略不计,即

$$\ln\Omega \approx \ln t_n^*$$

根据式(9.2.5)及式(9.3.6),t_n^* 的形式随着体系是定域子或离域子而有所不同。我们先考虑经典极限的离域子体系($\omega_i \gg n_i$),按照式(9.3.7),

$$\ln\Omega = \ln \prod_i \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!} \tag{10.3.1}$$

其中 n_i 服从 Boltzmann 分布，即

$$n_i = \frac{N}{q}\omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T} \tag{10.3.2}$$

假设所有的 n_i 均很大，利用 stirling 近似，式(10.3.1)可以改写为

$$\ln\Omega = \sum_i n_i \ln \frac{\omega_i}{n_i}$$

将式(10.3.2)代入上式，整理得

$$\begin{aligned}\ln\Omega &= N\ln \frac{q}{N} + \frac{E}{k_B T} + N \\ &= N\ln q + \frac{E}{k_B T} - N!\end{aligned} \tag{10.3.3}$$

或者写为

$$\Omega = \left(\frac{qe}{N}\right)^N e^{\frac{E}{k_B T}} \tag{10.3.4}$$

式中 $E = N\langle\varepsilon\rangle$ 为体系的能量，即体系的内能 U。这是经典极限离域子体系的 Ω 与 q 之关系。

对于定域子体系，式(9.2.5)给出

$$\begin{aligned}\ln\Omega &= \ln N! \prod_i \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!} \\ &= N\ln \frac{q}{N} + \frac{E}{k_B T} + N\ln N \\ &= N\ln q + \frac{E}{k_B T}\end{aligned} \tag{10.3.5}$$

或者写为

$$\Omega = q^N e^{\frac{E}{k_B T}} \tag{10.3.6}$$

将式(10.3.4)和式(10.3.6)代入 Boltzmann 公式(10.2.6)，即可得到以单粒子分布函数 q 表示的熵的表示式：

$$\begin{aligned}S_{离} &= k_B \ln\Omega \\ &= k_B \ln\left(\frac{qe}{N}\right)^N e^{\frac{E}{k_B T}} \\ &= Nk_B \ln\left(\frac{qe}{N}\right) + \frac{E}{T} \quad \text{（经典极限离域子体系）}\end{aligned} \tag{10.3.7}$$

$$
\begin{aligned}
S_{定} &= k_B \ln \Omega \\
&= k_B \ln (q^N e^{\frac{E}{k_B T}}) \\
&= N k_B \ln q + \frac{E}{T} \qquad (定域子体系)
\end{aligned}
\tag{10.3.8}
$$

比较式(10.3.7)和式(10.3.8)右端可见,后者比前者少了 $Nk_B(\ln N - 1)$,这是一个正数。由此可见,当其它条件相同时,粒子不可分辨性的引入使熵值少了 $Nk_B(\ln N - 1)$,这是可以理解的,因为后者的 Ω 也比前者的 Ω 小 $N!$。

根据热力学函数的定义,由式(10.3.7)和式(10.3.8)以及式(10.1.1)和式(10.1.5),可以得到全部热力学函数的统计表达式,如表 10.3.1 所示。

表 10.3.1　热力学函数的统计表示式

热力学量	定域子体系	经典离域子体系
U	$Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$	同左
p	$Nk_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$	同左
S	$Nk_B \ln q + \frac{U}{T}$	$Nk_B \ln \frac{qe}{N} + \frac{U}{T}$
H	$Nk_B T\left[\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln T}\right)_V + \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V}\right)_T\right]$	同左
F	$-Nk_B T \ln q$	$-Nk_B T \ln \frac{qe}{N}$
G	$-Nk_B T\left[\ln q - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V}\right)_T\right]$	$-Nk_B T\left[\ln \frac{qe}{N} - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V}\right)_T\right]$
C_V	$2Nk_B T\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T + Nk_B T^2\left(\frac{\partial^2 \ln q}{\partial T^2}\right)_V$	同左
$C_p - C_V$	$-Nk_B \dfrac{\left[\frac{\partial}{\partial T}\left\{\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V\right\}\right]_V^2}{\left(\frac{\partial^2 \ln q}{\partial V^2}\right)_T}$	同左

我们知道,配分函数与能量零点的选择有关。设粒子最低能级的能量为 ε_0(该值无法确定),相应的配分函数为 q,而选粒子的最低能级为能量零点,相应的配分函数为 q^0。则 q 与 q^0 的关系为

$$
\begin{aligned}
q &= \sum_i \omega_i e^{-\varepsilon_i/k_B T} = e^{-\varepsilon_0/k_B T} \sum_i \omega_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/k_B T} \\
&= e^{-\varepsilon_0/k_B T} q^0
\end{aligned}
$$

从而

$$
\ln q = \frac{\varepsilon_0}{k_B T} + \ln q^0 \tag{10.3.9}
$$

因此,各热力学量可用 q^0 表示$[N = L, Lk_B = R, E = U]$。表 10.3.2 列出了理想纯气体的标准热力学函数用 q^0 的求算式。

表中的 $U_m^{\ominus}(0K)$ 和 $H_m^{\ominus}(0K)$分别是 1 mol 物质在假想态 0K、$p^{\ominus}$ 的内能与焓。对于理想气体，$U_m^{\ominus}(0K)=H_m^{\ominus}(0K)$，它们的真实值无法确定，只有选定能量零点后才能标定其相对值。由于在实际问题的处理中总是用热力学量的差值，因此不知道 $U_m^{\ominus}(0K)$ 与 $H_m^{\ominus}(0K)$ 的真实值是无关紧要的。

表 10.3.2 标准摩尔热力学函数的统计表达式

标准摩尔内能函数	$U_m^{\ominus}(T)-U_m^{\ominus}(0K)=RT^2\left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial T}\right)_V$
标准摩尔熵	$S_m^{\ominus}(T)=R\ln\frac{q^0e}{L}+RT\left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial T}\right)_V$
标准摩尔 Helmholtz 自由能函数	$\frac{F_m^{\ominus}(T)-U_m^{\ominus}(0\text{ K})}{T}=-R\ln\frac{q^0e}{L}$
标准摩尔焓函数	$H_m^{\ominus}(T)-H_m^{\ominus}(0\text{ K})=RT\left[\left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial \ln T}\right)_V+\left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial \ln V}\right)_T\right]$
标准摩尔 Gibbs 自由能函数	$\frac{G_m^{\ominus}(T)-H_m^{\ominus}(0\text{ K})}{T}=-R\left[\ln\frac{q^0e}{L}-\left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial \ln V}\right)_T\right]$
标准摩尔等容热容	$C_{V,m}^{\ominus}(T)=2RT\left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial T}\right)V+RT^2\left(\frac{\partial^2 \ln q^0}{\partial T^2}\right)_V$
标准摩尔等压热容	$C_{p,m}^{\ominus}(T)=C_{V,m}^{\ominus}(T)+R$

最后指出，在统计力学中，配分函数 q 是 T、V 为自然变量的特性函数。

从表 10.3.1 可见，热力学第二定律状态函数的统计表述形式与粒子是定域子或离域子有关。如果我们定义体系的配分函数 Q 为

$$Q=\Omega e^{-\frac{E}{k_BT}} \tag{10.3.10}$$

则有

$$Q_{定域子}=q^N \tag{10.3.11}$$

$$Q_{离域子}=\left(\frac{qe}{N}\right)^N \tag{10.3.12}$$

这样，用 Q 表示热力学函数，其表观形式对定域子或离域子就无差别，当然这时 Q 是不同的。

在这一节的最后，我们还有条件对于任何独立子体系证明 Largrange 乘因子 β 的取值。在 §9.8 中，我们曾以求单原子一维平动的平均能为例证明 $\beta=\frac{1}{k_BT}$。对于任何独立子(即 $E=\sum_i n_i\varepsilon_i$)体系的封闭且只做体积功的微变过程，热力学指出

$$dS=\frac{1}{T}dE+\frac{p}{T}dV$$

因此

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V=\frac{1}{T}$$

根据 Boltzmann 公式,因而有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = k_B\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_V$$

在这里无需再考虑体系的粒子是否为定域子或离域子,因为二者的 Ω 只差一常数。因 β 与能量有关,即 $\beta=\beta(E)$,所以根据式(10.3.5),

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_V &= N\left(\frac{\partial \ln q}{\partial E}\right)_V + \beta + E\left(\frac{\partial \beta}{\partial E}\right)_V \\ &= -N\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)\left(\frac{\partial \beta}{\partial E}\right)_V + \beta + E\left(\frac{\partial \beta}{\partial E}\right)_V \\ &= -E\left(\frac{\partial \beta}{\partial E}\right)_V + \beta + E\left(\frac{\partial \beta}{\partial E}\right)_V \\ &= \beta \end{aligned} \qquad (10.3.13)$$

故 $$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

在这里我们还可看出,当在等容条件下增加体系的能量,Ω 将增加,而它随 E 的增加率$\frac{1}{\Omega}\left(\frac{\partial \Omega}{\partial E}\right)_V$ 则等于β。在以后的章节中,我们将看到另一个未定乘数 α 的意义。

§10.4 配分函数的分解

为了求得物质的热力学函数,需要具体求算各物质分子的配分函数。单粒子配分函数 q 是宏观参量 T、V 的函数,而且 q 中包含着分子的参数。因此,统计力学完成了由分子性质推算宏观物质热力学函数的任务,但得到配分函数的准确形式是个复杂困难的问题。然而,如果作一定合理的近似,配分函数的求算便可变得非常简便。本节就解决这一课题。

一个分子的运动是平动(t)、转动(r)、振动(v)、电子运动(e)、核自旋(n)等运动形态的综合。假设分子的各种运动形态彼此独立,则分子的能量是各种运动形态模型子能量的加和,即

$$\varepsilon_i = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \sum_i \varepsilon_{n,i} \qquad (10.4.1)$$

式中 $\sum\limits_i \varepsilon_{n,i}$代表核自旋等运动形态的综合。能级 ε_i 的简并度 ω_i 就等于各种运动形态模型子的能级简并度的乘积,即

$$\omega_i = \omega_t \omega_r \omega_v \omega_e \prod_i \omega_{n,i}$$

于是,分子的配分函数就可分解为如下的形式:

$$
\begin{aligned}
q &= \sum_i \omega_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \\
&= \sum_t \sum_r \sum_v \sum_e \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_s} \omega_t \omega_r \omega_v \omega_e \omega_{n,1} \cdots \\
&\quad \omega_{n,s} e^{-(\varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_{n,1} + \varepsilon_{n,2} + \cdots + \varepsilon_{n,s})/k_B T} \\
&= \left(\sum_t \omega_t e^{-\varepsilon_t/k_B T}\right)\left(\sum_r \omega_r e^{-\varepsilon_r/k_B T}\right)\left(\sum_v \omega_v e^{-\varepsilon_v/k_B T}\right)\left(\sum_e \omega_e e^{-\varepsilon_e/k_B T}\right) \\
&\quad \cdot \prod_i \left(\sum_{n_i} \omega_{n,i} e^{-\varepsilon_{n,i}/k_B T}\right) \\
&= q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot \prod_i q_{n_i}
\end{aligned} \tag{10.4.2}
$$

式中 q_t、q_r、q_v、q_e 分别为粒子的平动、转动、振动和电子配分函数。上式表明，若分子的能量可表示为它的各运动形态模型子的能量之和，则分子的配分函数就可以分解成相应运动形态子的配分函数之乘积。于是，求一个分子配分函数就转化为求算各个单一运动形态子的配分函数问题，各个模型子的配分函数是比较容易求算的。

体系的热力学量不是由 q 而是由 $\ln q$ 表示的，因而

$$
\ln q = \ln q_t + \ln q_r + \ln q_v + \ln q_e + \sum_i \ln q_{n_i}
$$

式中 q_t、q_r、q_v、q_e 以及 q_{n_i} 等分别称为平动子、转子、振动子以及电子等的配分函数。因此，体系的任一热力学量都是由分子各独立运动形态对该量贡献之和。例如，对体系的熵有

$$
\begin{aligned}
S &= Nk_B \ln\left(\frac{qe}{N}\right) + Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V \\
&= Nk_B \ln\left(\frac{q_t e}{N}\right) + Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_V + Nk_B \ln q_r + Nk_B T \frac{d \ln q_r}{dT} \\
&\quad + Nk_B \ln q_v + Nk_B T^2 \frac{d \ln q_v}{dT} + \cdots \\
&= S_t + S_r + S_v + \cdots
\end{aligned} \tag{10.4.3}
$$

式中 S_t、S_r、S_v、…分别称为平动熵、转动熵、振动熵等等，

$$
\left.
\begin{aligned}
S_t &= Nk_B \ln\left(\frac{q_t e}{N}\right) + Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_V \\
S_r &= Nk_B \ln q_r + Nk_B T^2 \left(\frac{d \ln q_r}{dT}\right) \\
S_v &= Nk_B \ln q_v + Nk_B T \left(\frac{d \ln q_v}{dT}\right)
\end{aligned}
\right\} \tag{10.4.4}
$$

………………

由于只有平动配分函数 q_t 与外参量体积 V 有关，故在平动项中作偏微商，而在其它项中则是对温度 T 作微商。另外，把由于全同粒子不可分辨性在熵表示式中出现的 $Nk_B\ln\frac{e}{N}$归并在平动熵中，这从物理意义上考虑是合适的。因为不可分辨性是离域子的特性，而平动又是离域子所特有的运动形态。

在这一节里，我们还要证明，Boltzmann 分布不但适用于总能 ε_i，对其分解部分的平动、转动、振动等运动形态也是适用的。根据式(9.8.4)及式(10.4.2)(这里仅考虑平动、转动、振动三种运动形态)，

$$\begin{aligned}\frac{n_i}{N}&=\frac{\omega_i e^{-\varepsilon_i/k_BT}}{q}\\&=\frac{\omega_t\omega_r\omega_v e^{-\varepsilon_t^*\varepsilon_r^*\varepsilon_v^*/k_BT}}{q_tq_rq_v}\\&=\frac{\omega_t e^{-\varepsilon_t^*/k_BT}}{q_t}\cdot\frac{\omega_r e^{-\varepsilon_r^*/k_BT}}{q_r}\cdot\frac{\omega_v e^{-\varepsilon_v^*/k_BT}}{q_v}\end{aligned}\tag{10.4.5}$$

在上式中，n_i/N 是所有具有一套指定能态 ε_t^*、ε_r^*、ε_v^* 的分子占总分子数的分数。同样，具有能态 ε_t^*、ε_r^* 和 ε_v^{**} 的分子分数为

$$\frac{\omega_t e^{-\varepsilon_t^*/k_BT}}{q_t}\cdot\frac{\omega_r e^{-\varepsilon_r^*/k_BT}}{q_r}\cdot\frac{\omega_v e^{-\varepsilon_v^{**}/k_BT}}{q_v}$$

而具有 ε_t^*、ε_r^* 和 ε_v^{***} 一套能态的分子的分数为

$$\frac{\omega_t e^{-\varepsilon_t^*/k_BT}}{q_t}\cdot\frac{\omega_r e^{-\varepsilon_r^*/k_BT}}{q_r}\cdot\frac{\omega_v e^{-\varepsilon_v^{***}/k_BT}}{q_v}$$

等等。把所有可能的 ε_v 的分子的分数相加，将得到所有粒子具有特殊能态 ε_t^*、ε_r^* 及所有可能的 ε_v 的分子的分数，或者是

$$\frac{\omega_t e^{-\varepsilon_t/k_BT}}{q_t}\cdot\frac{\omega_r e^{-\varepsilon_r/k_BT}}{q_r}\times 1$$

依同理，

$$\frac{\omega_t e^{-\varepsilon_t^*/k_BT}}{q_t}\times 1\times 1$$

代表所有具有能量 ε_t^* 而同时具有任何可能的 ε_r 及 ε_v 的分子的分数，即

$$\frac{n_t^*}{N}=\frac{\omega_t e^{-\varepsilon_t^*/k_BT}}{q_t}$$

上式说明,Boltzmann 分布同样适用于平动能态。同样的考虑可得到对转动和振动能态的 Boltzmann 分布:

$$\frac{n_r^*}{N}=\frac{\omega_r e^{-\varepsilon_r^*/k_B T}}{q_r}$$

$$\frac{n_v^*}{N}=\frac{\omega_v e^{-\varepsilon_v^*/k_B T}}{q_v}$$

§10.5 平动配分函数

在体积 V 内运动的一个三维自由平动子,其质量为 m,它的能级为

$$\varepsilon(n_x,n_y,n_z)=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) \qquad n_x,n_y,n_z=1,2,3,\cdots$$

三维平动子的配分函数 q_t 是

$$\begin{aligned} q_t &= \sum_{n_x,n_y,n_z} e^{-\frac{h^2}{8mV^{2/3}k_B T}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)} \\ &= \sum_{n_x,n_y,n_z} e^{-a(n_x^2+n_y^2+n_z^2)} \end{aligned} \tag{10.5.1}$$

$a=\dfrac{h^2}{8mV^{2/3}k_B T}$。根据数学公式

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m} x_i y_j=\left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)\left(\sum_{j=1}^{m} y_j\right)$$

式(10.5.1)可以写为

$$q_t=\left(\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-an_x^2}\right)\left(\sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-an_y^2}\right)\left(\sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-an_z^2}\right)$$

因为 $a\ll 1$,例如对 H_2 分子,设 $T=298.15\ \mathrm{K}$, $V=10^{-6}\ \mathrm{m^3}$,则 $a=4\times10^{-17}$,故上式中的求和可近似的用积分代替。因为 $e^{-an_x^2}$ 可当作连续函数,故

$$q_t=\int_0^{\infty} e^{-an_x^2}dn_x\cdot\int_0^{\infty} e^{-an_y^2}dn_y\cdot\int_0^{\infty} e^{-an_z^2}dn_z$$

上式中的三个积分同是一个标准积分,即 $\int_0^{\infty} e^{-ax^2}dx=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$。

所以

$$q_t=\frac{1}{8}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{3/2} \tag{10.5.2}$$

将 a 值代入,得到 q 的表示式,

$$q_t=\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{3/2}V \tag{10.5.3}$$

这就是三维平动子的配分函数,它与 $T^{3/2}$及 V 呈正比。

求算出三维自由平动子的配分函数后,就可以通过统计表达式得到三维平动子体系的各个热力学函数:

$$U=Nk_BT^2\left(\frac{\partial\ln q_t}{\partial T}\right)_V=\frac{3}{2}Nk_BT \tag{10.5.4}$$

$$p=Nk_BT\left(\frac{\partial\ln q_t}{\partial V}\right)_T=\frac{Nk_BT}{V} \tag{10.5.5}$$

这里由平动配分函数得到了理想气体的状态方程。因为理想气体的压力只与分子的动量改变即平动运动有关,

根据式(10.4.4)和式(10.5.3),平动熵的表示式为

$$\begin{aligned}S&=Nk_B\ln\left(\frac{q_te}{N}\right)+Nk_BT^2\left(\frac{\partial\ln q_t}{\partial T}\right)_V\\&=Nk_B\ln\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{3/2}\cdot\frac{V}{N}+\frac{5}{2}Nk_B\end{aligned} \tag{10.5.6}$$

这是理想气体平动熵的公式,Suckur - Tetrode 曾首先得到此式,后来就以他们的名字命名此式。

其它平动热力学函数可根据 U、p 及 S 表示式得出:

$$H=U+pV=\frac{3}{2}Nk_BT+Nk_BT=\frac{5}{2}Nk_BT \tag{10.5.7}$$

$$F=U-TS=-Nk_BT\ln\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{V}{N}-Nk_BT \tag{10.5.8}$$

$$G=H-TS=-Nk_BT\ln\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{V}{N} \tag{10.5.9}$$

$$\mu=-k_BT\ln\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{3}\frac{V}{N} \tag{10.5.10}$$

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\frac{3}{2}Nk_B \tag{10.5.11}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{5}{2} N k_{\mathrm{B}} \tag{10.5.12}$$

§10.6 刚性转子的配分函数

如果一个分子的尺寸大小不受它自身转动速率的影响，对双原子分子来说，就是它的键长不随转速而变，这个分子被称为刚性转子。刚性转子转动时它的转动惯量 I 保持不变。

对于刚性非对称线型分子(例如 HCl)，分子绕其质心转动的能级公式为

$$\varepsilon_{\mathrm{r}}(j) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) \quad j = 0,1,2,\cdots$$

能级的简并度为

$$\omega_j = 2j + 1$$

故这类分子的转动配分函数为

$$q_{\mathrm{r}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left\{-\frac{h^2}{8\pi^2 I k_{\mathrm{B}} T} j(j+1)\right\} \tag{10.6.1}$$

现在先引进一个概念，定义

$$\theta_{\mathrm{r}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_{\mathrm{B}}} \tag{10.6.2}$$

为线型分子的转动特征温度。这是因为此量完全由线型分子的转动惯量 I 所决定，而且 θ_{r} 具有温度的量纲。特征温度表征着能级间距的大小，依据分子的 I 可求出 θ_{r}。表 10.6.1 给出一些双原子分子的 θ_{r} 值，从表中看出，除 H_2、D_2 等个别小分子外，大多数双原子分子的 θ_{r} 与常温相比是很小的。

表 10.6.1 一些线型分子的转动特征温度

异核分子	θ_{r}/K	同核分子	θ_{r}/K
HD	60.4	H_2	85.4
HF	30.3	D_2	42.7
HCl	15.2	N_2	2.86
HBr	12.1	Cl_2	0.36
HI	9.0	Br_2	0.116
CO	2.77	I_2	0.054
NO	2.42	O_2	2.07

转动配分函数的求算是个复杂问题。式(10.6.1)中级数求和得不出一个普遍的表示式,往往要根据 $T<\theta_r$、$T>\theta_r$ 或 $T\gg\theta_r$ 分别处理。这里我们着重讨论 $T\gg\theta$ 的情况(也就是常见的情况),这时级数求和可用积分代替,于是得到

$$\begin{aligned} q_r &= \sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 Ik_B T}j(j+1)} \\ &= \sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}j(j+1)} \\ &= \int_0^{\infty}(2j+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}j(j+1)}dj \end{aligned} \tag{10.6.3}$$

改变变数,令 $t=j(j+1)$,$dt=(2j+1)dj$,故

$$\begin{aligned} q_r &= \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta_r}{T}}dt \\ &= \frac{T}{\theta_r} \\ &= \frac{8\pi^2 Ik_B T}{h^2} \end{aligned} \tag{10.6.4}$$

线型分子的转动配分函数只是 T 的函数,且正比于 T。

同核双原子分子(如 H_2)或对称线型分子与异核双原子分子的区别在于同核分子具有二重旋转轴,分子绕该轴旋转 180°便可复原,而异核分子旋转 180°则不能复原,仍是一个不同的态。因此,异核的态数应是同核的两倍。所以,同核双原子分子或对称线型分子的转动配分函数为($T\gg\theta_r$ 时)

$$q_r=\frac{T}{2\theta_r} \tag{10.6.5}$$

在 $T\gg\theta$ 时(经典极限时),通常引入一个所谓的对称数 σ 因子将线型分子的转动配分函数写成如下的统一公式:

$$q_r=\frac{8\pi^2 Ik_B T}{\sigma h^2} \quad \begin{cases} \sigma=1 & \text{异核双原子分子} \\ \sigma=2 & \text{同核双原子分子} \end{cases} \tag{10.6.6}$$

积分得到的式(10.6.5)用于 $\theta_r/T\ll 0.01$ 的情况,能给出满意的结果。若 $\theta_r/T>0.01$,最好是按式(10.6.3)进行逐项加和。当 $0.5>\theta_r/T>0.01$ 时,下列 Mulholland 近似式能给出快速和准确结果:

$$q_r=\frac{T}{\sigma\theta_r}\left[1+\frac{1}{3}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)+\frac{1}{15}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2+\frac{4}{315}\left(\frac{\theta_r}{T}\right)^3\right] \tag{10.6.7}$$

已知双原子分子的 q_r,就可以求出双原子分子体系的转动热力学函数($T\gg$

θ_r)。按式(10.6.5),

$$\ln q_r = \ln \frac{T}{\sigma\theta_r}$$

$$U_r = Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_V = Nk_B T \tag{10.6.8}$$

$$p_r = Nk_B T \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$S_r = Nk_B \ln q_r + \frac{U_r}{T} = Nk_B \ln \frac{T}{\sigma\theta_r} + Nk_B \tag{10.6.9}$$

$$H_r = U_r + p_r V = Nk_B T \tag{10.6.10}$$

$$F_r = -Nk_B T \ln q_r = -Nk_B T \ln \frac{T}{\sigma\theta_r} \tag{10.6.11}$$

$$G_r = -Nk_B T \ln \frac{T}{\sigma\theta_r} \tag{10.6.12}$$

$$\mu = -k_B T \ln \frac{T}{\sigma\theta_r}$$

$$(C_V)_r = Nk_B$$

$$(C_p)_r = Nk_B$$

至于刚性非线型多原子分子,它的经典转动配分函数的求算是很复杂的,这里只给出最后的结果:

$$q_r = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2}\right)^{3/2}(ABC)^{1/2} \tag{10.6.13}$$

其中 σ 是分子的对称数,A、B、C 分别是分子绕质心转动时对于惯量主轴 x、y、z 的转动惯量,它们三者乘积 ABC 的求算式为(不需要知道 A、B 和 C 的个别值)

$$ABC = \begin{vmatrix} I_{xx} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{yx} & I_{yy} & -I_{yz} \\ -I_{zx} & -I_{zy} & I_{zz} \end{vmatrix} \tag{10.6.14}$$

行列式中的元依固定点及坐标系而不同。

(1) 以分子质心为原点的任一直角坐标系,分子中原子 i 的坐标为 x_i、y_i、z_i,这时

$$\left.\begin{aligned} I_{xx} &= \sum_i m_i(y_i^2 + z_i^2) \\ I_{yy} &= \sum_i m_i(z_i^2 + x_i^2) \\ I_{zz} &= \sum_i m_i(x_i^2 + y_i^2) \end{aligned}\right\} \tag{10.6.15}$$

它们分别是分子对 x、y、z 轴的转动惯量。

$$\left.\begin{aligned} I_{xy} &= I_{yx} = \sum_i m_i x_i y_i \\ I_{yz} &= I_{zy} = \sum_i m_i y_i z_i \\ I_{zx} &= I_{xz} = \sum_i m_i z_i x_i \end{aligned}\right\} \tag{10.6.16}$$

它们称为惯量积。

(2) 如果以分子质心为原点的直角坐标系能使得所有惯量积都等于零,则称该坐标系的轴为分子对质心的惯量主轴,也称为中心惯量主轴。此时的 I_{xx}、I_{yy}、I_{zz}分别用A、B、C 表示。这时则有

$$ABC = I_{xx}I_{yy}I_{zz} \tag{10.6.17}$$

(3) 以任意点为原点的任意直角坐标系时,

$$\left.\begin{aligned} I_{xx} &= \sum_i m_i(y_i^2 + z_i^2) - \frac{\left(\sum_i m_i y_i\right)^2}{M} - \frac{\left(\sum_i m_i z_i\right)^2}{M} \\ I_{yy} &= \sum_i m_i(z_i^2 + x_i^2) - \frac{\left(\sum_i m_i z_i\right)^2}{M} - \frac{\left(\sum_i m_i x_i\right)^2}{M} \\ I_{zz} &= \sum_i m_i(x_i^2 + y_i^2) - \frac{\left(\sum_i m_i x_i\right)^2}{M} - \frac{\left(\sum_i m_i y_i\right)^2}{M} \\ I_{xy} &= I_{yx} = \sum_i m_i x_i y_i - \frac{\left(\sum_i m_i x_i\right)\left(\sum_i m_i y_i\right)}{M} \\ I_{yz} &= I_{zy} = \sum_i m_i y_i z_i - \frac{\left(\sum_i m_i y_i\right)\left(\sum_i m_i z_i\right)}{M} \\ I_{zx} &= I_{xz} = \sum_i m_i z_i x_i - \frac{\left(\sum_i m_i z_i\right)\left(\sum_i m_i x_i\right)}{M} \end{aligned}\right\} \tag{10.6.18}$$

式中 $M = \sum_i m_i$ 是分子的总质量。

§10.7 谐振子配分函数和晶体的热容

对于一维谐振子,如选谐振子在平衡位置的能量为零,则谐振子的能级公

式为

$$\varepsilon(n)=(n+\frac{1}{2})h\nu,\quad n=0,1,2,3,\cdots$$

式中 $\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$,为经典振动频率,而 f 为弹力常数,所有能级都是非简并的,即

$$\omega(n)=1,\quad n=0,1,2,3,\cdots$$

因此,一维谐振子的配分函数为

$$\begin{aligned} q_{\mathrm{v}} &= \sum_{n=0}^{\infty}\omega(n)\mathrm{e}^{-\varepsilon(n)/k_{\mathrm{B}}T} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-(n+\frac{1}{2})h\nu/k_{\mathrm{B}}T} \end{aligned}$$

定义 $\theta_{\mathrm{v}}=\frac{h\nu}{k_{\mathrm{B}}}$为谐振子的振动特征温度,于是配分函数为

$$\begin{aligned} q_{\mathrm{v}} &= \sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-(n+\frac{1}{2})\theta_{\mathrm{v}}/T} \\ &= \mathrm{e}^{-\theta_{\mathrm{v}}/2T}[1+\mathrm{e}^{-\theta_{\mathrm{v}}/T}+\mathrm{e}^{-2\theta_{\mathrm{v}}/T}+\mathrm{e}^{-3\theta_{\mathrm{v}}/T}+\cdots] \\ &= \frac{\mathrm{e}^{-\theta_{\mathrm{v}}/2T}}{1-\mathrm{e}^{-\theta_{\mathrm{v}}/T}} \end{aligned} \tag{10.7.1}$$

这就是以平衡位置为能量零点的一维谐振子的配分函数。

读者不难论证,以振动基态为能量零点时,一维谐振子的配分函数为

$$q_{\mathrm{v}}=\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\theta_{\mathrm{v}}/T}} \tag{10.7.2}$$

三维谐振子是粒子在球对称势场中产生的回收力与位移呈比例的运动,它因而是一个三维各向同性谐振子。依据量子力学,它的能级公式为

$$\varepsilon(n)=(n+\frac{3}{2})h\nu,\quad n=0,1,2,3,\cdots(n\text{ 是总振动量子数})$$

能级简并度为

$$\omega(n)=\frac{(n+1)(n+2)}{2}$$

因此配分函数为

$$q_{\mathrm{v}}=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(n+1)(n+2)}{2}\mathrm{e}^{(n+\frac{3}{2})h\nu/k_{\mathrm{B}}T}$$

同样可定义 $\theta_{\rm v}=\dfrac{h\nu}{k_{\rm B}}$为振子的振动特征温度，于是有

$$
\begin{aligned}
q_{\rm v} &= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(n+1)(n+2)}{2}{\rm e}^{-(n+\frac{3}{2})\theta_{\rm v}/T} \\
&= {\rm e}^{-3\theta_{\rm v}/2T}[1+3{\rm e}^{-\theta_{\rm v}/T}+6{\rm e}^{-2\theta_{\rm v}/T}+10{\rm e}^{-3\theta_{\rm v}/T}+15{\rm e}^{-4\theta_{\rm v}/T}+\cdots] \\
&= \frac{{\rm e}^{-3\theta_{\rm v}/2T}}{(1-{\rm e}^{-\theta_{\rm v}/T})^3}=\left(\frac{{\rm e}^{-\theta_{\rm v}/2T}}{1-{\rm e}^{-\theta_{\rm v}/T}}\right)^{3①}
\end{aligned}
\tag{10.7.3}
$$

结果表明，三维各向同性振子的配分函数等于一维谐振子配分函数的三次方。不难得出，若选基态的能量为零点，则配分函数为

$$
q_{\rm v}=\left(\frac{1}{1-{\rm e}^{-\theta_{\rm v}/T}}\right)^3 \tag{10.7.4}
$$

可以预期，N 个独立定域三维谐振子体系的热力学性质与 $3N$ 个独立定域一维谐振子体系的热力学性质完全相同。

现在，我们要结合谐振子的配分函数来讨论 Einstein(1907)关于原子晶体热容的理论。

在 N 个原子组成的金刚石、铅等原子晶体中，原子热运动的唯一形式是围绕它们的平衡位置振动，不能执行平动和转动运动，因此，后者对热力学函数不作贡献。Einstein 认为，晶体中每个原子相当于一个三维谐振子或三个一维谐振子，并假定这些振子的振动频率 ν 都是相同的。这样，就可以利用谐振子的量子力学能级公式：

$$
\varepsilon=(n+\frac{1}{2})h\nu,\quad n=0,1,2,\cdots
$$

和谐振子的配分函数式(10.7.4)来求算出晶体的热容 C_V。如果取谐振子的基态为能量零点，根据式(10.7.2)，振动配分函数为

$$
q_{\rm v}=\frac{1}{1-{\rm e}^{\theta_{\rm E}/T}}
$$

式中 $\theta_{\rm E}=\dfrac{h\nu}{k_{\rm B}}$称为晶体的 Einstein 特征温度。这 $3N$ 个谐振子的能量 $U_{\rm v}$ 为

$$
U_{\rm v}=3Nk_{\rm B}T^2\left(\frac{\partial \ln q_{\rm v}}{\partial T}\right)_V
$$

① 推引中应用了下列公式

$$
\frac{1}{(1-x)^3}=\frac{1}{2}\frac{{\rm d}^2}{{\rm d}x^2}\left(\frac{1}{1-x}\right)=\frac{1}{2}\frac{{\rm d}^2}{{\rm d}x^2}(1+x+x^2+x^3+\cdots)=1+3x+6x^2+10x^3+15x^4+\cdots
$$

$$= \frac{3Nh\nu}{e^{\theta_E/T} - 1}$$

因而晶体的热容为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3Nk_B\left(\frac{h\nu}{k_BT}\right)^2 e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}$$

$$= \frac{3Nk_B\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \tag{10.7.5}$$

对于 1 mol 晶体，$N = L$，$Lk_B = R$，故有

$$C_{V,m} = \frac{3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \tag{10.7.6}$$

这就是原子晶体热容 C_V 的 Einstein 公式。它第一次成功地应用量子论解释了晶体热容与温度的关系。按该理论公式，$C_{V,m}$是 θ_E/T 的普适函数，即对不同晶体，只要 θ_E/T 相同，$C_{V,m}$也就相同。若作 $C_{V,m}$对 θ_E/T 图，不同晶体的热容都应在同一条曲线上，因此是一条对应状态定律。

Einstein 公式在高温下（$T \gg \theta_E$）可化为 $C_{V,m} = 3R$，这与经验的 Dulong - Petit 定律相符，在低温下（$T \ll \theta_E$）可化为

$$C_{V,m} = 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\theta_E/T}$$

当 $T \to 0$ 时 $C_{V,m} \to 0$，这也与实验结果相符。但是，在 $C_{V,m}$趋于 0 的速率上与实验不完全吻合。Einstein 的 $C_{V,m} - \frac{T}{\theta_E}$图比实验曲线系统偏低，其次，按 Einstein 公式，只用一个温度的 $C_{V,m}$实验值就可求出 θ_E 值，从而也就掌握了晶体的 $C_{V,m}$与 T 的关系。事实上，这样做出现了新的问题，发现由不同温度的 $C_{V,m}$求出的 θ_E 值不同，这与 Eintstein 所假设的晶体中只有单一振动频率相矛盾。

Debye 分析了 Einstein 理论的缺点，认为问题主要出在单一频率的假设上，他提出晶体中可有不同的振动频率，而且存在一个上限频率 ν_D。依据他的模型，于 1912 年得出了晶体热容的公式为

$$C_{V,m} = 3R\left[4D(u) - \frac{3u}{e^u - 1}\right]$$

式中 $D(u) = \frac{3}{u^3}\int_0^u \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$，称为 Debye 热容函数，$u \equiv \frac{\theta_D}{T}$，而 $\theta_D \equiv \frac{h\nu_D}{k_B}$称为晶体

的 Debye 特征温度，$x=\dfrac{h\nu}{k_B T}$。

Debye 公式在高温下($T\gg\theta_D$)化为 $C_{V,m}=3R$。在低温下($T\ll\theta_D$)化为

$$\begin{aligned}C_{V,m}&=\frac{12\pi^4 R}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\\&=1944\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

此为 Debye 晶体热容的立方定律(与 T^3 成正比)。在无低温热容数据的情况下，常用该式作近似计算。总的说来，Debye 公式与实验结果吻合的相当好，它比 Einstein 公式前进了一大步。

§10.8　多原子分子理想气体的振动热力学函数

双原子分子的振动在一定近似下等效于一个质量为折合质量 $\mu=\dfrac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ 的一维谐振子的振动，因此可作为模型子的一维谐振子的结果。

振动频率为　　$\nu=\dfrac{1}{2\pi}\sqrt{\dfrac{f}{\mu}}$

振动特征温度为　　$\theta_v\equiv\dfrac{h\nu}{k_B}$

振动配分函数为　　$q_v=\dfrac{e^{-\theta_v/2T}}{1-e^{-\theta_v/T}}$　(以平衡位置为能量零点)

用此配分函数，双原子分子理想气体的振动热力学函数为

$$p_v=Nk_B T\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V}\right)_T=0$$

$$U_v=H_v=\frac{1}{2}Nk_B\theta_v+\frac{Nk_B\theta_v}{e^{\theta_v/T}-1}$$

$$U_v-U_0=H_v-U_0=\frac{Nk_B\theta_v}{e^{\theta_v/T}-1}$$

(其中 $U_0=\frac{1}{2}Nk_B\theta_v$ 为基态能量)

$$F_v=G_v=\frac{1}{2}Nk_B\theta_v+Nk_B T\ln[1-e^{-\theta_v/T}]$$

$$F_v-U_0=G_v-U_0=Nk_B T\ln[1-e^{-\theta_v/T}]$$

$$S_v=Nk_B\left[\frac{\theta_v}{T(e^{\theta_v/T}-1)}-\ln(1-e^{-\theta_v/T})\right]$$

$$(C_V)_v=(C_p)_v=2Nk_BT\frac{\mathrm{d}\ln q_v}{\mathrm{d}T}+Nk_BT^2\frac{\mathrm{d}^2\ln q}{\mathrm{d}T^2}$$

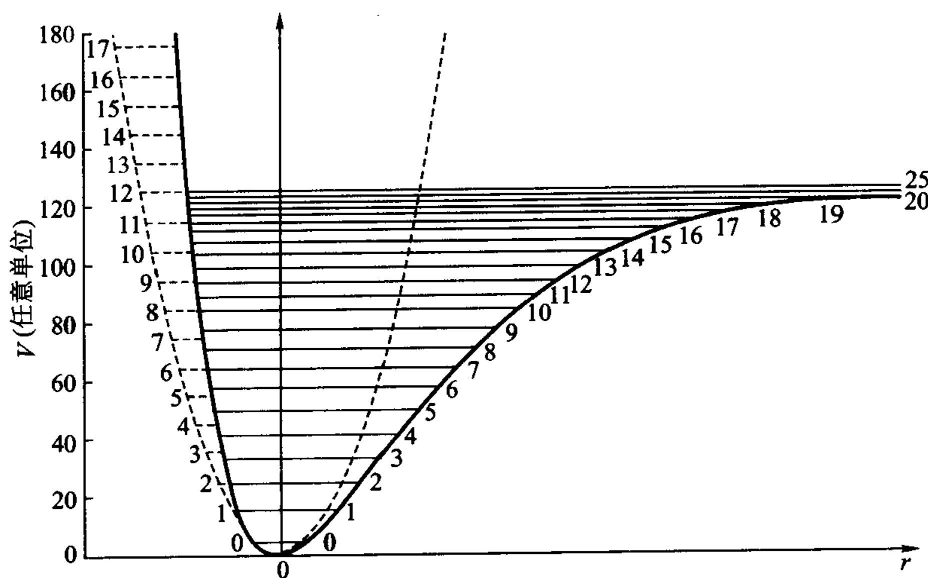
$$=Nk_B\left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2\frac{\mathrm{e}^{\theta_v/T}}{(\mathrm{e}^{\theta_v/T}-1)^2}$$

双原子分子的振动特征温度一般都很高(见表 10.8.1),表明振动能级间距较大,占据激发能级的分子数较少。

表 10.8.1　某些双原子分子的振动特征温度

分　子	θ_v/K	分　子	θ_v/K
H_2	6210	HCl	4140
N_2	3340	Cl_2	810
O_2	2230	Br_2	470
CO	3070	I_2	310
NO	2690		

现在讨论选其它振动能量零点时的配分函数。一个双原子分子振动能的曲线如下图所示(虚线代表谐振子的振动能曲线):



前面已经讨论了选平衡位置为能量零点(这就是选势能曲线最低点为能量零点)的配分函数。显然若选振动基态为能量零点,这时振动能级公式为

$$\varepsilon_v=nh\nu,\quad n=0,1,2,3,\cdots$$

相应于该能量零点的振动配分函数为

$$q_{\mathrm{v}}=\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-nh\nu/k_{\mathrm{B}}T}=\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\theta_{\mathrm{v}}/T}}$$

在讨论相变及化学反应体系时,通常选组成分子的原子在分离为无限远时的各原子基态作为振动能量零点更为方便,设 D_0 为双原子分子从基态变到相距无限远的原子基态的解离能,则振动能级公式为

$$\varepsilon_{\mathrm{v}}=nh\nu-D_0,\quad n=0,1,2,\cdots$$

相应于这种能量零点的振动配分函数为

$$q_{\mathrm{v}}=\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{nh\nu-D_0}{k_{\mathrm{B}}T}\right)=\frac{\mathrm{e}^{D_0/k_{\mathrm{B}}T}}{1-\mathrm{e}^{-\theta_{\mathrm{v}}/T}}$$

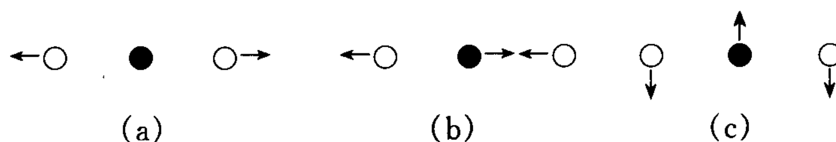
对一个有 N 个原子的刚性多原子分子,需要用 $3N$ 个空间坐标来标定各原子的位置。如分子是刚性的,经常是取其中三个坐标用来标识分子质心的平动运动,三个坐标(对线型分子只需两个坐标)描述整个分子在空间的取向,其余的 $3N-6$(线型分子为 $3N-5$)个坐标相应于 $3N-6$(或 $3N-5$)个简正振动模式。如果分子不是太复杂,简正振动模式的基本振动频率可自光谱数据加群论处理得到。这样,每一个简正振动模式对配分函数的贡献是

$$\frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\frac{h\nu_i}{k_{\mathrm{B}}T}}}{(1-\mathrm{e}^{-h\nu_i/k_{\mathrm{B}}T})}$$

ν_i 为第 i 个简正振动模式的振动频率,$3N-6$(或 $3N-5$)个这样因子的乘积构成分子的振动配分函数:

$$q_{\mathrm{v}}=\prod_{i=1}^{3N-6(5)}\frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\frac{h\nu_i}{k_{\mathrm{B}}T}}}{(1-\mathrm{e}^{-h\nu_i/k_{\mathrm{B}}T})}$$

CO_2 是线型三原子分子,它有 $3N-5=3\times3-5=4$ 个简正振动模式(如下图):



(a)　(b)　(c)

图中模式(a)称为对称伸缩振动,(b)为反对称伸缩振动,(c)为弯曲振动,它是二度简并的,可在两个相垂直的平面上进行,但能量相同。相应的振动频率分别是 1337 cm^{-1}(a)、2349 cm^{-1}(b)和 667 cm^{-1}、667 cm^{-1}(c)。

§10.9 电子配分函数和核配分函数

在前几节中叙述的平动、转动和振动运动对热力学函数的贡献在极大多数情况下是最重要的。对大多数分子而言，常温下电子运动对热力学函数不做贡献。因为电子的激发态能级远在其基态能级之上，以致除非温度很高，绝大部分分子均处于电子基态能级上。由于有些分子的电子基态能级是简并的，所以即使选取基态能为能量标准，电子配分函数的值也不一定是1。例如，

$$\begin{aligned} q_v &= \omega_0 e^{-\varepsilon_0/k_BT} + \omega_1 e^{-\varepsilon_1/k_BT} + \cdots \quad (\text{只取基态}) \\ &= \omega_0 e^{-\varepsilon_0/k_BT} \qquad (\text{选取 } \varepsilon_0 = 0) \\ &= \omega_0 \end{aligned} \tag{10.9.1}$$

O_2 分子的 $\omega_0 = 3$。在式(10.9.1)的情况下，分子的电子运动很难在一般升温过程中被激发，因而 q_e 几乎与温度无关，即$\frac{d\ln q_e}{dT} \approx 0$，说明此时电子运动对 U、H、C_V 及 C_p 无贡献，但对熵、自由能等函数却有贡献。例如，电子运动对熵的贡献为

$$\begin{aligned} S_e &= Nk_B\ln q_e \\ &= Nk_B\ln\omega_0 \end{aligned} \tag{10.9.2}$$

对于1 mol物质，$S_{e,m} = Lk_B\ln\omega_0 = R\ln\omega_0$。

有些分子如NO，它的电子基态与第一激发态的能量只相差0.015eV。在常温下，这个能量差别不是不可跨越的，因而电子运动对 U、C_V 也有贡献。如对NO而言，此时应考虑以下的电子配分函数

$$\begin{aligned} q_e &= \omega_0 + \omega_1 e^{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/k_BT} \\ &= 2 + 2e^{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/k_BT} \end{aligned} \tag{10.9.3}$$

对于核运动而言，要使它从基态激发至激发态需要非常高的能量(除非温度极高)，以致一般情况下只有基态被占据，而且即使是基态能级也往往是简并的。能级的简并度为$(2i+1)$，其中 i 是核自旋量子数。整个分子的核能级简并度为$\prod_m(2i+1)$，其中 m 为分子中的原子数目，所以核配分函数为

$$q_n = \prod_m (2i+1) \tag{10.9.4}$$

而核运动对熵的贡献则为

$$S_n = Nk_B \sum_m \ln(2i+1) \tag{10.9.5}$$

核自旋量子数 i 是由元素的核中的质子数(P)和中子数(N)来决定的。如 P 和 N 均为奇数,i 为整数;如 P 和 N 均为偶数,$i=0$;如 P 和 N 奇偶相间,i 为分数。对 H_2 分子,$i=\frac{1}{2}$ ($P=1, N=0$)。

核熵 S_n 一般在用第三定律测定熵时测量不出,而且它一般也与该元素的化学结合方式无关,所以它对于作为反应的反应物或反应产物都是相同的,因而它对于已知化学反应的热力学函数变化也无影响,故一般在热力学函数表中不列入核熵。但是,核简并度对于同核双原子分子 H_2 和 D_2 的特性有重要意义。

对于异核双原子分子,如 HD,其转动配分函数由下式示出,

$$q_r = \sum_{j=0,1,\cdots} (2j+1)e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}} \tag{10.9.6}$$

但是,对于核自旋量子数不为零的两个相同原子形成的同核双原子分子 H_2 和 D_2,从函数对称性考虑,产生了核自旋异构化。由于核与转动之间的对称性相关,常把核自旋与转动的简并合并考虑。对于 H_2 分子的转动有

$$q_r = 3\times \sum_{j=1,3,5,\cdots} (2j+1)e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}} + 1\times \sum_{j=0,2,4,\cdots} (2j+1)e^{-j(j+1)\frac{\theta_r}{T}} \tag{10.9.7}$$

这意味着,当转动量子数 j 为奇数时,有三个量子态,而当 j 为偶数时,只能有一个量子态。这两类 H_2 分子在正常的 H_2 气体中都存在,而 j 为奇数者称为正氢($o-H_2$),j 为偶数者称为仲氢($p-H_2$)。或者近似地说,在 $o-H_2$ 中的两个 H 原子的核自旋是平行的,而在 $p-H_2$ 中的两个 H 原子的核自旋是反平行的。

在高温时,如 $T=300$ K,式(10.9.7)中的两种加和有相同的值,这说明高温时 $\frac{n(o-H_2)}{n(p-H_2)}=\frac{3}{1}$。当温度降低并趋近 0 K 时,$j$ 为奇数的加和等于 0,而 j 为偶数的加和等于 1。说明在 0 K 只有 $p-H_2$ 存在,因而 $\frac{n(o-H_2)}{n(p-H_2)}$ 比值应随温度逐渐降低而降低,最后变为零。但实际上,$o-H_2 \rightleftharpoons p-H_2$ 的平衡转变在无催化剂(木炭是催化剂)存在下速率极慢,因而当温度降低时,$\frac{n(o-H_2)}{n(p-H_2)}=3$ 的核自旋异构物仍以亚稳态的 3:1 混合物被冷却。正如一个物种的降温过程一样,这种在低温时 $\frac{n(o-H_2)}{n(p-H_2)}=3$ 的核自旋异构物的被“冻结”已为 H_2 分子低温热容的反常行为所证实。

§10.10　残　余　熵

前面我们已经讨论过如何计算气体统计熵的原理和方法，而构成统计熵的平动熵、转动熵以及振动熵一般应该在气体的降温过程中全部释放出来。在量热实验中可以测量一个体系释放出的熵，而这样得到的熵称为量热熵。对比统计熵和量热熵可知，虽然量热熵不可能大于统计熵，但量热熵有时与统计熵的差值绝不可能是由测量误差所引起的，这种差别称为残余熵(residual entropy)。对残余熵进行研究会使我们了解很多有意义的情况。表 10.10.1 给出了几种物质的熵。

表 10.10.1　几种简单分子的统计熵、量热熵比较(298.15 K，1 kPa)

分　子	$S_m^\ominus$(统计)/J·K^{-1}·mol	$S_m^\ominus$(量热)/J·K^{-1}·mol	S(残余)/J·K^{-1}·mol
H_2	130.6	124.0	6.61
CO	198.0	193.3	4.7
$H_2O(g)$	188.7	185.3	3.4
N_2	191.6	192.1	—
O_2	205.2	205.5	—
Cl_2	223.1	223.0	—
CO_2	213.7	213.8	—
HCl	186.8	186.2	—

由表 10.10.1 可见，多数分子的统计熵与量热熵的差别在实验误差之内是相等的。但对于 CO 这样的分子，残余熵 4.7 J·K^{-1}·mol^{-1}已非误差所能说明。一个合理的解释是，在 0 K 时，CO 分子在晶体中应严格按一致的取向进行排列，但是由于 CO 分子中 C 和 O 在大小以及电荷分布上非常相似，所以在晶格中 OC 和 CO 的取向都有可能，以至于当 1 mol CO 被冷却并冻结时有$\frac{L}{2}$个分子的取向是正向的，而另有$\frac{L}{2}$个分子是反向取向的。如果此二种取向是随机的，则体系的取向可及微观状态数是 $\Omega=2^L$，因此相应的取向熵(或构型熵)为 $S=k_B\ln 2^L=R\ln 2=5.76\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，这个熵在温度降至 0 K 时不能以热熵形式释出，造成了统计熵与量热熵的差别。很可能在晶态中 CO 的两种取向并非是完全随机的，故构型熵计算值有些偏高。

对于 H_2，如果在降温过程中，若真是始终达成反应 $o-H_2 \rightleftharpoons p-H_2$ 的平衡转变，则当温度降至 0 K 附近时，按式(10.9.7)，全部分子都将变为量子数为

$j=0$和简并度为 $\omega=1$ 的转动能级上的 $p-H_2$，H_2 于是在温度 $T\to 0$ K 过程中将释放全部的转动熵，也就不会出现残余熵了。但是，由于降温时 H_2 中 $o-H_2$ 和 $p-H_2$ 的比值始终被冻结在高温时的 3∶1 上，因此当温度降至 0 K 附近时，1 mol H_2气中有$\frac{1}{4}L$ 个分子集中分布在$j=0$ 和 $\omega=1$ 能级上，而$\frac{3}{4}L$ 个分子则布居于 $j=1$ 和 $\omega=3$ 的转动能级上，这时转动简并熵为 $\frac{3}{4}R\ln 3=6.86$ $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。因为在 298.15 K 及 1 kPa 下，$H_2$ 的统计熵为 130.6$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，故 H_2 的量热熵应为$(130.6-6.86)J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=123.8\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，与实测量热值相符。

参考资料及课外阅读资料

1. 唐有祺．统计力学．北京：科学出版社，1964
2. Gasser R P H，Richards W G 著．熵与能级．曾实译．北京：人民教育出版社，1981
3. 苏文煅．化学统计．厦门：福建科学技术出版社，1988
4. 高执棣．独立子体系热力学定律的统计实质．物理化学教学文集，1986:60
5. McClelland B J 著．统计热力学．龚少明译．上海：上海科学技术出版社，1980
6. Nelson P G. Statistical mechanical interpretation of entropy. J Chem Educ，1994，71:103

习　题

1．请由 $F=-k_BT\ln q$ 推导 S、U、C_V、p、H、G 的热力学函数的统计热力学表达式。

2．Ne 原子的电子处于非简并的最低能级，Ne 原子理想气体的摩尔 Helmholtz 自由能 F_m 与 T、p 的关系为下列形式：

$$F_m=RT\{\ln(pT^{-5/2})-(a+1)\}$$

(1) 请得出式中 a 用分子参数及普适常数表示的公式；

(2) 请由 F_m 公式出发，导出 S_m 与 T、p 之关系式。

$[a=\ln\{[2\pi m(\mathrm{Ne})/h^2]^{3/2}k_B^{5/2}\},S_m=\frac{3}{2}R-R\{\ln(pT^{\ 5/2})-(a+1)\}]$

3．对于理想气体，体系配分函数 Ω 与子配分函数 q 间存在如下之关系：

$$\ln\Omega=N\ln\frac{qe}{N}+\frac{U}{k_BT}$$

请证明：
$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial U}\right)_{V,N}=\frac{1}{k_B T},\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_{U,N}=\frac{p}{k_B T}$$

4. NO 分子的电子第一激发能级比最低能级的能量以波数计高 121.1 cm^{-1}，这两个电子能级都是二重简并，更高电子能级可忽略。

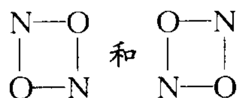
(1) 请得出 NO 理想气体的电子摩尔等容热容 $C_{V,m}$ 与 T 的关系式，并分别得出 $T\to 0$ 及 $T\to\infty$ 时 $C_{V,m}$ 的极限值；

(2) 求出 $C_{V,m}$ 为最大时的温度及 $C_{V,m}$ 的最大值。

[(1) $C_{V,m}\to 0$，(2) $T=72.6$ K，$C_{V,m}=3.65\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$]

5. 证明由 N 个近独立的定域子组成的体系，其恒压热容的统计表达式为

$$C_p=\frac{Nk_B}{T^2}\left\{\frac{\partial^2 \ln q}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)^2}\right\}$$

6. NO 晶体是由二聚物 N_2O_2 分子组成，因此在晶格中可以有两种取向：，请用统计方法求 298.15 K 时，1 mol NO(g)的标准量热熵。已知 NO 分子的转动特征温度 $\theta_r=2.42$ K，振动特征温度 $\theta_v=2690$ K，电子第一激发态与基态能级的波数差为 121 cm^{-1}，$\omega_{e,0}=2$，$\omega_{e,1}=2$。

[提示：$S_m^\ominus$(热力学) = $S_m^\ominus$(统计) − $S_m^\ominus$(残余)，$S_m^\ominus$(热力学) = 207.98 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$]

7. 对 1 mol 单原子分子理想气体，用统计力学方法证明恒压变温过程的熵变是恒容变温过程熵变的 5/3 倍。

8. CO 和 N_2 的分子质量 m、转动特征温度 θ_r 基本相同，且振动特征温度 $\theta_v\gg 298$ K，电子均处于非简并的最低能级上，但这两种分子理想气体在 298 K、101.3 kPa 下的摩尔统计熵不同，$S_m^\ominus(CO)=197.5\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，$S_m^\ominus(N_2)=191.5 J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。请讨论差别的原因。

9. 封闭的单原子理想气体，若原子中电子处于最低能级，请根据熵的统计表达式论证该气体的绝热可逆过程方程为 $TV^{3/2}=TV^{(\gamma-1)}=$ 常数，式中 $\gamma=C_{p,m}/C_{V,m}$，并讨论理想气体绝热可逆过程方程式成立的条件。

10. 某种气体分子被吸附在固体表面上时，可以在此表面上进行二维平动，试证明此二维理想气体的摩尔平动熵为

$$S_{2d,m}=R\{\ln(M/g\cdot mol^{-1}+\ln(T/K)+\ln(a/cm^2)+33.13\}$$

式中 M 是气体的分子质量，a 是每个分子所占的平均面积。

11. 已知 N_2 的转动惯量 $I=1.407\times 10^{-46}\ kg\cdot m^2$，求算 $T=298.15$ K 时转

动配分函数 $q_r(N_2)$，讨论转动配分函数与 T、p、V 之关系。

当 $I(N_3)=6.4936\times10^{-46}\ \mathrm{kg\cdot m^{-2}}$，$\sigma=2$，求 $q_r(N_3)$及 $q_r(N)$。

当 $q_r=10$ 时，用 $q_r=8\pi^2 Ik_BT/(\sigma h^2)$计算体系所处的温度 T，若 $q_r=\sum(2J+1)e^{-J(J+1)h^2/(8\pi^2 Ik_BT)}$，计算该 T 时之 q'_r。

[$q_r(N_2)=52.08$，$q_r(N_3)=240.3$，$T=57.25\mathrm{K}$，$q'_r=21.22$]

12．已知 $N_2(g)$在 298.15 K 时 $\nu=2354.999\ \mathrm{cm^{-1}}$，当以振动基态为能量零点时计算 q_v，当以平衡位置的能量作为零点时计算 q'_v。若 $q_v=10$ 时，体系处在何温度？

[$q_v=1.000012$，$q'_v=3.405\times10^{-3}$，$T=32150$ K]

13．　已知 $T=298.15$ K 时有关电子能级的数据如下：

能级 i	0	1	2	3
$\epsilon_i/\mathrm{cm^{-1}}$	0	19 224.464	19 233.177	28 838.920
ω_i	4	6	4	2

计算电子配分函数 q_e。

当核能级差约为 1 MeV 时，求核的配分函数 q_n。

[$q_e=4$，$q_n=\omega_{n,0}$]

14．双原子分子 Cl_2 的振动特征温度 $\theta_v=803.1$ K，不计电子及核的运动，请用统计力学方法计算 $T=323$ K 时之 $C_{V,m}$(统计)。用能量均分定理计算 $T=323$ K的 $C_{V,m}$(经典)，若两者结果不一致，请讨论其原因。

[$C_{V,m}$(统计)$=25.89\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$，$C_{V,m}$(经典)$=29.10\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$]

15．设固体物质 B 的原子为三维各相同性的谐振子，与固体平衡的气相为单原子理想气体，且气、固相中原子均处于非简并的电子基态，请导出固体的蒸气压公式为

$$p=\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}(k_BT)^{5/2}(1-e^{-h\nu/k_BT})^3\exp\left\{\frac{-\Delta_s^g H_m(0\ \mathrm{K})}{RT}\right\}$$

16．O_2 的摩尔质量是 $0.032\ 00\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$，平均核间距 $R=1.2074\times10^{-10}$ m，振动基本频率(以波数表示)为 $\nu=1580\ \mathrm{cm^{-1}}$，电子最低能级的简并度为 3，电子第一激发态能级比最低能级高 1.5733×10^{-19} J，其简并度为 2。更高的电子能级可以忽略不计。请对 $T=298.15$ K，$p=101.325$ kPa，$V=24.45\times10^{-3}\ \mathrm{m^3}$ 的 O_2 理想气体，求算：

(1) O_2 分子的转动和振动特征温度及力常数；

(2) O_2 分子以基态为能量零点的平动、转动、振动、电子的配分函数及分子的配分函数；

(3) $\frac{N}{q}$值(N 为 O_2 的分子数)。

[(1) $\theta_r = 2.079$ K, $\theta_v = 2273$ K, $f = 1.177\times10^3$ kg·s^{-2};(2) $q_t = 4.28\times10^{30}$, $q_r = 71.7$, $q_v \approx 1$, $q_e \approx 3$, $q = 9.21\times10^{32}$;(3) $N/q = 6.54\times10^{-8}$]

17．设双原子分子只占据 p 个谐振动的低能级，θ_v 为振动特征温度，请证明以振动基态为能量零点的振动配分函数为

$$q_v = \frac{1-e^{-p\theta_v/T}}{1-e^{-\theta_v/T}}$$

并得出 $p\to\infty$ 及 $\theta_v \gg T$ 时 q_v 的极限形式。

18．Na 原子气体(设为理想气体)凝聚成一表面膜。

(1) 若 Na 原子在膜内可自由运动(二维平动)，请写出此凝聚过程后 Na 的摩尔平动熵变的统计公式；

(2) 若 Na 原子在膜内不动，再请写出 Na 的摩尔平动熵变的统计表达式。

$$\left[(1)\ S_m^m - S_m^g = \left\{R\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\frac{Ae}{L}\right) + R\right\} - \left[R\ln\left\{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{Ve}{L}\right\} + \frac{3}{2}R\right]\right.$$

$$\left.(2)\ S_m^m - S_m^g = \left[-R\ln\left\{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{Ve}{L}\right\} - \frac{3}{2}R\right]\right]$$

19．请证明 Einstein 晶体的下列公式及极限式：

$$(1)\ U_m(T) - U_m(0\text{K}) = \frac{3R\theta_E}{e^{\theta_E/T}-1} \xlongequal{T\ll\theta_E\text{时}} 3R\theta_E e^{-\theta_E/T}$$

$$(2)\ S_m(T) = -3R\ln(1-e^{-\theta_E/T}) + 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)\frac{1}{e^{\theta_E/T}-1} \xlongequal{T\ll\theta_E\text{时}} 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)e^{-\theta_E/T}$$

$$(3)\ C_{V,m}(T) = 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)\frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T}-1)^2} \xlongequal{T\ll\theta_E\text{时}} 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\theta_E/T}$$

20．设 Pb 属 Einstein 晶体，其振动频率 $\nu = 1.9\times10^{12}$ s^{-1}，计算在 $T = 300$ K 时摩尔振动能(能量零点位于势能曲线的底部)及摩尔热容 $C_{V,m}$。[7623 J·mol^{-1},24.76 J·K^{-1}·mol^{-1}]

21．已知 Ag 的 Einstein 特征温度 $\theta_E = 161$ K，Debye 特征温度 $\theta_D = 208$ K，分别计算两个晶体热容理论在 $T = 298$ K 时之 $U_m^\ominus$ 及 $C_{V,m}^\ominus$。[提示，$U_{m,D}^\ominus =$

$3RT\left[3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{\theta_D/T}\frac{x^3\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}\right]=3RTF(\theta_D)$，作 $F(\theta_E)-\theta_D/T$ 图。$U_{m,E}^{\ominus}=5610\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，$C_{V,m,E}^{\ominus}=17.4\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$，$U_{m,D}^{\ominus}=5723\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，$C_{V,m,D}^{\ominus}=25.2\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$]

11 化学反应平衡常数的统计表达式

§11.1 理想气体化学势的统计表达式

化学势在处理平衡问题中占有重要地位。这里虽然讨论的是纯组分，但可以证明，其结果对理想混合气体中任一组分仍然成立。先讨论理想气体化学势统计表达的两种通式，最后再指出不同分子理想气体化学势的差别。

任何纯组分体系，偏分子 Gibbs 自由能（简称分子化学势）由下式定义

$$\mu'(T,p)=\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}=\frac{G}{N}$$
$$=\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}=\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} \tag{11.1.1}$$

理想气体是非定域独立子体系，在 T、p 状态的分子化学势为

$$\mu'(T,p)=\frac{G}{N}=-k_{\mathrm{B}}T\left[\ln\frac{qe}{N}-\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln V}\right)_T\right]$$
$$=-k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{qe}{N}+\frac{pV}{N}$$
$$=-k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{qe}{N}+k_{\mathrm{B}}T$$
$$=-k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{q}{N} \tag{11.1.2}$$

这就是理想纯气体分子化学势的一种统计表达的通式，它表明分子化学势是每个粒子平均具有的有效量子态数 q/N 的定量量度。

其次，根据配分函数的分解定理，分子配分函数可表为

$$q=q_{\mathrm{t}}q_{\mathrm{int}}=q'_{\mathrm{t}}Vq_{\mathrm{int}}$$

式中 q_t' 是单位体积的平动配分函数。从而

$$\begin{aligned}\mu'(T,p) &= -k_B T\ln\frac{q}{N}\\ &= -k_B T\ln\frac{q_t' V q_{int}}{N}\\ &= -k_B T\ln\frac{q_t' q_{int} k_B T}{p}\end{aligned} \tag{11.1.3}$$

化学势的绝对值无法确定,我们采用选标准状态的方法定其相对值。因为规定理想气体的 T、$p^\ominus$ 态为标准状态,故标准状态的分子化学势为

$$\mu'(T,p^\ominus) = -k_B T\ln\left\{\frac{q_t' q_{int} k_B T}{p^\ominus}\right\}$$

这样,物质在 T、p 状态的分子化学势便可表示成

$$\begin{aligned}\mu'(T,p) &= -k_B T\ln\left\{\frac{q_t' q_{int} k_B T}{p^\ominus}\right\} + k_B T\ln\frac{p}{p^\ominus}\\ &= \mu'(T,p^\ominus) + k_B T\ln\frac{p}{p^\ominus}\end{aligned}$$

而物质的化学势(即偏摩尔 Gibbs 自由能)为

$$\begin{aligned}\mu(T,p) &= L\mu'(T,p)\\ &= L\mu'(T,p^\ominus) + Lk_B T\ln\frac{p}{p^\ominus}\\ &= \mu^\ominus(T) + RT\ln\frac{p}{p^\ominus}\end{aligned}$$

对于不同分子的理想气体,用分子配分函数 q 或压力 p 表达具有共同的形式(共性),不同分子化学势的差别集中反映在 q 的具体形式上,或者说反映在标准态化学势的差别上。但需注意,不同分子的化学势是无法比较大小的。

§11.2 不定乘数 α 与化学势的关系

由 Boltzmann 的分布律知

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{q}$$

对于经典离域独立子体系,$\mu'(T,p)$与 q 的关系为

$$\mu'(T,p) = -k_B T \ln \frac{q}{N}$$

由上两式立即可得

$$\alpha = \frac{\mu'}{k_B T}$$

这就是 α 与 μ' 的关系。因此，经典离域独立子体系的 Boltzmann 分布律可写成下列形式

$$n_i = \omega_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} = \omega_i e^{(\mu' - \epsilon_i)/k_B T} \qquad (i = 1, 2, \cdots)$$

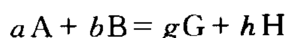
这是用分子化学势表示的 Boltzmann 分布律，它可改写成连等式：

$$e^{-\mu'/k_B T} = \frac{\omega_1 e^{-\epsilon_1/k_B T}}{n_1} = \frac{\omega_2 e^{-\epsilon_2/k_B T}}{n_2} = \cdots = \frac{\omega_i e^{-\epsilon_i/k_B T}}{n_i} = \cdots = \frac{q}{N}$$

由此可见，化学势就是从宏观上反映每个粒子在各个能级上平均具有的有效量子状态数彼此相等的热力学强度量。

§11.3　化学反应的平衡条件及公共能量零点

设一理想气体反应用下列方程式表示



$$aA + bB = gG + hH$$

注意，此种反应方程式中各物质的计量数都为正数。统计力学可以证明，上述反应的化学平衡条件为

$$a\mu_A + b\mu_B = g\mu_G + h\mu_H$$

或者用化学势的统计表达式写成为

$$a \ln \frac{f_A}{N_A} + b \ln \frac{f_B}{N_B} = g \ln \frac{f_G}{N_G} + h \ln \frac{f_H}{N_H}$$

其中 N_A 是反应平衡时 A 的分子数，f_A 是分子 A 以公共能量零点的配分函数。

化学反应体系的特点是反应前后的分子不同，但原子实相同。为了能够表

示反应前后能量等热力学函数的差值，各分子的能量零点便不能各自任选，而必须选择它们的公共能量零点。只有这样，用分子配分函数表达的平衡条件才能成立。

现在讨论反应体系中各分子公共能量零点的具体选法。通常选取参与反应的 A、B、G、H 分子共同解离为相距无限远时的基态原子作为各分子的公共能量零点。若用 $D_{0,\mathrm{A}}$、$D_{0,\mathrm{B}}$、$D_{0,\mathrm{G}}$、$D_{0,\mathrm{H}}$分别表示 A、B、G、H 分子在 0 K(基态)的解离能，则 A、B、G、H 分子在基态的能量即为

$$\varepsilon_{0,l} = -D_{0,l} \qquad (l = \mathrm{A,B,G,H})$$

从而在 0 K 时反应按分子计量的能量改变为

$$\Delta\varepsilon_0 = (g\varepsilon_{0,\mathrm{G}} + h\varepsilon_{0,\mathrm{H}}) - (a\varepsilon_{0,\mathrm{A}} + b\varepsilon_{0,\mathrm{B}})$$

若用 f_l、q_l 分别表示以公共能量零点和分子基态为能量零点的分子配分函数，则两者的关系为

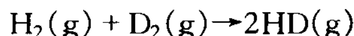
$$f_l = \mathrm{e}^{D_{0,l}/k_{\mathrm{B}}T} q_l \qquad (l = \mathrm{A,B,G,H})$$

这样，l 分子以公共能量零点的分子化学势为

$$\mu'_l(T,p) = -k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{f_l}{N_l}$$

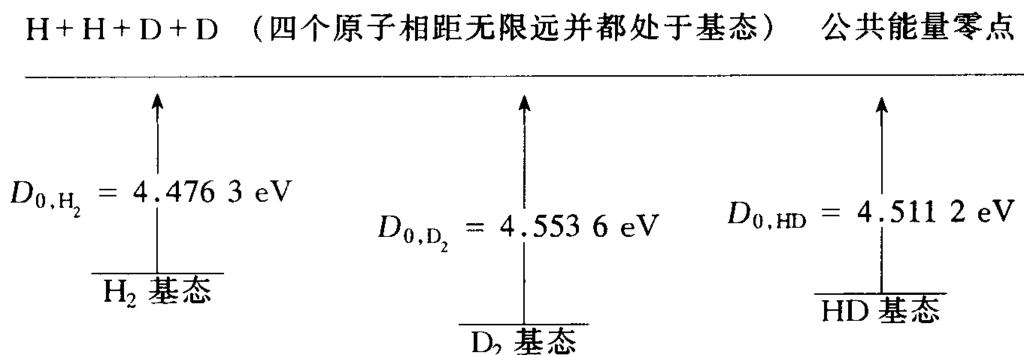
$$= -k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{q_l}{N_l} - D_{0,l}$$

例如下列反应体系：



$$H_2(g) + D_2(g) \rightarrow 2HD(g)$$

各分子的公共能量零点及各分子基态的能量可用下图表示：



$\varepsilon_{0,\mathrm{H_2}} = -D_{0,\mathrm{H_2}}$，$\varepsilon_{0,\mathrm{D_2}} = -D_{0,\mathrm{D_2}}$，$\varepsilon_{0,\mathrm{HD}} = -D_{0,\mathrm{HD}}$，在 0 K 时，上述反应按分子计量的能量改变值为

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_0 &= 2\varepsilon_{0,\mathrm{HD}} - \varepsilon_{0,\mathrm{H_2}} - \varepsilon_{0,\mathrm{D_2}} \\ &= -2D_{0,\mathrm{HD}} + D_{0,\mathrm{H_2}} + D_{0,\mathrm{D_2}} \\ &= 0.007\,5\ \mathrm{eV} = 0.007\,5 \times 1.602 \times 10^{-19}\ \mathrm{J} \\ &= 12.015 \times 10^{-22}\ \mathrm{J}\end{aligned}$$

而摩尔反应能量即为

$$\begin{aligned}\Delta E_{\mathrm{m}}(0\ \mathrm{K}) &= L\Delta\varepsilon_0 \\ &= 12.015 \times 10^{-22} \times 6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} \\ &= 723.5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

§11.4　平衡常数的统计表达式

理想气体分子化学势有两种通式表达，因而用分子配分函数表达平衡常数可从两个途径得到。这里只讨论一种途径，另一种留作练习。

将化学平衡条件

$$a\ln\frac{f_{\mathrm{A}}}{N_{\mathrm{A}}} + b\ln\frac{f_{\mathrm{B}}}{N_{\mathrm{B}}} = h\ln\frac{f_{\mathrm{H}}}{N_{\mathrm{H}}} + g\ln\frac{f_{\mathrm{G}}}{N_{\mathrm{G}}}$$

稍加整理并应用 f_l 与 q_l 的关系立即可得

$$\frac{N_{\mathrm{G}}^{g}N_{\mathrm{H}}^{h}}{N_{\mathrm{A}}^{a}N_{\mathrm{B}}^{b}} = \frac{f_{\mathrm{G}}^{g}f_{\mathrm{H}}^{h}}{f_{\mathrm{A}}^{a}f_{\mathrm{B}}^{b}} = \frac{q_{\mathrm{G}}^{g}q_{\mathrm{H}}^{h}}{q_{\mathrm{A}}^{a}q_{\mathrm{B}}^{b}}\mathrm{e}^{-\Delta\varepsilon_0/k_{\mathrm{B}}T}$$

等式右边只是 T、V 的函数，而与平衡时各组分的数量无关，于是定义

$$K_N(T,V) \equiv \frac{N_{\mathrm{G}}^{g}N_{\mathrm{H}}^{h}}{N_{\mathrm{A}}^{a}N_{\mathrm{B}}^{b}}$$

称为所指化学反应以分子数表示的平衡常数。故有

$$K_N(T,V) \equiv \frac{N_{\mathrm{G}}^{g}N_{\mathrm{H}}^{h}}{N_{\mathrm{A}}^{a}N_{\mathrm{B}}^{b}} = \frac{q_{\mathrm{G}}^{g}q_{\mathrm{H}}^{h}}{q_{\mathrm{A}}^{a}q_{\mathrm{B}}^{b}}\mathrm{e}^{-\Delta\varepsilon_0/k_{\mathrm{B}}T}$$

这就是 $K_N(T,V)$ 的统计表达式。必须记住，上式中的 q_l(l = A,B,G,H)是以分子自身基态为能量零点的配分函数。

用浓度(单位体积内的分子数)表示的平衡常数的统计表式为

$$K_C(T) \equiv \frac{C_G^g C_H^h}{C_A^a C_B^b} = \frac{\left(\frac{N_G}{V}\right)^g \left(\frac{N_H}{V}\right)^h}{\left(\frac{N_A}{V}\right)^a \left(\frac{N_B}{V}\right)^b}$$

$$= \frac{q'^g_G q'^h_H}{q'^a_A q'^b_B} e^{-\Delta\varepsilon_0 / k_B T}$$

式中 $q'_l = \frac{q_l}{V}$是单位体积的配分函数，它们只是温度的函数。显然

$$K_C(T) = K_N(T, V) V^{-\Delta\nu}$$

式中 $\Delta\nu = (g+h) - (a+b)$是产物化学计量数之和与反应物化学计量数之和的差值。

化学反应的标准平衡常数的统计表式为

$$K_p^\ominus \equiv \frac{\left(\frac{p_G}{p^\ominus}\right)^g \left(\frac{p_H}{p^\ominus}\right)^h}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right)^a \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^b}$$

$$= \frac{\left(\frac{N_G}{V} \frac{k_B T}{p^\ominus}\right)^g \left(\frac{N_H}{V} \frac{k_B T}{p^\ominus}\right)^h}{\left(\frac{N_A}{V} \frac{k_B T}{p^\ominus}\right)^a \left(\frac{N_B}{V} \frac{k_B T}{p^\ominus}\right)^b}$$

$$= K_C(T) \left(\frac{k_B T}{p^\ominus}\right)^{\Delta\nu}$$

$$= \frac{q'^g_G q'^h_H}{q'^a_A q'^b_B} \left(\frac{k_B T}{p^\ominus}\right)^{\Delta\nu} e^{-\Delta\varepsilon_0 / k_B T}$$

$$= \frac{q'^g_G q'^h_H}{q'^a_A q'^b_B} \left(\frac{k_B T}{p^\ominus}\right)^{\Delta\nu} \exp\left\{\frac{-\Delta E_m(0\ \mathrm{K})}{RT}\right\}$$

用摩尔分数表示的平衡常数的统计表式为

$$K_x(T, p) \equiv \frac{x_G^g x_H^h}{x_A^a x_B^b}$$

$$= \frac{\left(\frac{p_G}{p}\right)^g \left(\frac{p_H}{p}\right)^h}{\left(\frac{p_A}{p}\right)^a \left(\frac{p_B}{p}\right)^b} = K_p^\ominus(T) \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-\Delta\nu}$$

显然，各种平衡常数之间存在着下列的关系

$$K_p^{\ominus}(T)=K_C(T)\left(\frac{k_BT}{p^{\ominus}}\right)^{\Delta\nu}=K_x(T,p)\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\Delta\nu}$$

$$=K_N(T,V)\left(\frac{k_BT}{p^{\ominus}V}\right)^{\Delta\nu}$$

若理想气体反应的前后分子数不变,即 $\Delta\nu=0$,则有

$$K_N=K_C=K_p^{\ominus}=K_x$$

而且各种平衡常数都只是温度的函数。

统计力学方法计算平衡常数需要求分子配分函数 q 与 $\Delta\varepsilon_0$,q 中包含的分子参数 m、θ_r、σ、θ_v 以及电子能级与简并度等均可由光谱测得,准确度高。$\Delta\varepsilon_0$ 的来源往往是由量热方法与解离能等多种渠道求得,一般而言它的准确度较差。因此,用统计力学方法求算平衡常数的主要误差通常是来源于 $\Delta\varepsilon_0$ 的数值。

§11.5　标准自由焓函数和标准焓函数

元素和化合物的自由焓数据是热力学实际计算的最重要数据,它常以 $\frac{G_T^{\ominus}-H_0^{\ominus}}{T}$ 的形式列表备查用,$\frac{G_T^{\ominus}-H_0^{\ominus}}{T}$ 称为标准自由焓(能)函数。自由焓函数随温度的变化不如生成自由焓那样显著,因此如果以每隔 500 K 的温度间隔列出自由焓函数值,那么它在 500 K 之间的某一温度的准确值可用线性内插法求出。标准自由焓函数可以由统计力学方法计算出来。例如对 1 mol 理想气体,T 时的标准自由焓为 $G_T^{\ominus}$,并且假设气体分子在基态的能量为 ε_0,气体在0 K 的假想能为 $E_0^{\ominus}$,根据表 10.3.1 的统计表达式:

$$F_T^{\ominus}=-RT\ln\left(\frac{qe}{L}\right)$$

$$G_T^{\ominus}=-RT\ln\left(\frac{qe}{L}\right)+RT$$

如果能量零点采取以基态能量为零,则 $q=q_0\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/k_BT}$,代入上式,得

$$G_T^{\ominus}=-RT\ln\left(\frac{q_0\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/k_BT}}{L}e\right)+RT$$

$$=-RT\ln\frac{q_0}{L}+L\varepsilon_0$$

式中 $E_0^{\ominus}=L\varepsilon_0$,于是

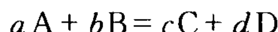
$$\frac{G_T^{\ominus}-E_0^{\ominus}}{T}=-RT\ln\frac{q_0}{L}$$

因为 $H_0^{\ominus}=E_0^{\ominus}+RT=E_0^{\ominus}$，所以

$$\frac{G_T^{\ominus}-H_0^{\ominus}}{T}=-RT\ln\frac{q_0}{L}$$

依同理，可以定义$\frac{H_T^{\ominus}-H_0^{\ominus}}{T}$为焓函数，它随温度的变化也不如 $H_T^{\ominus}-H_0^{\ominus}$ 显著。$\frac{H_T^{\ominus}-H_0^{\ominus}}{T}$常与$\frac{G_T^{\ominus}-H_0^{\ominus}}{T}$同列一个表中。

自由焓函数表可以用来计算气体化学反应的平衡常数，如有一气体反应：



$$aA+bB=cC+dD$$

根据热力学公式，

$$-RT\ln K_p^{\ominus}=\frac{\Delta G_T^{\ominus}}{T}$$

$$=\Delta\left(\frac{G_T^{\ominus}-H_0^{\ominus}}{T}\right)+\frac{\Delta H_0^{\ominus}}{T}$$

式中 $\Delta H_0^{\ominus}$ 可自光谱或某一温度（例如 298.15 K）的量热值求出：

$$\Delta H_0^{\ominus}=\Delta H_{298\ \mathrm{K}}^{\ominus}-298.15\ \mathrm{K}\Delta\left(\frac{H_{298\ \mathrm{K}}^{\ominus}-H_0^{\ominus}}{298.15\ \mathrm{K}}\right)$$

表 11.5.1 给出了一个典型的标准函数表（包括 0 K 的标准生成热 $\Delta_f H_0^{\ominus}$）

表 11.5.1 标准函数表

	$[(G_T^{\ominus}-H_0^{\ominus})/T]/\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$			$\frac{H_{298\ \mathrm{K}}^{\ominus}-H_0^{\ominus}}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$	$\frac{\Delta_f H_0^{\ominus}}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$
	298.15 K	500 K	1 000 K		
$H_2(g)$	−102.17	−116.94	−136.98	8.468	0
$I_2(g)$	−226.69	−244.60	−269.45	10.117	65.10
HI(g)	−177.40	−192.42	−212.97	8.657	28.0

例如，求反应 $H_2(g)+I_2(g)=2HI(g)$的 $\Delta G_{298\ \mathrm{K}}^{\ominus}$。

$$\Delta G_{298\ \mathrm{K}}^{\ominus}=298.15\ \mathrm{K}\ \Delta\left(\frac{G_{298\ \mathrm{K}}^{\ominus}-H_0^{\ominus}}{298.15\ \mathrm{K}}\right)+\Delta(\Delta_f H_0^{\ominus})$$

$$= \left\{\frac{298.15}{1\ 000}[2\times(-177.40)+226.69+102.17]+2\times28.0-65.10-0\right\}\text{kJ}$$
$$= -16.77\ \text{kJ}$$

参考资料及课外阅读资料

1. 唐有祺．统计力学．北京:科学出版社,1964
2. McClelland B J 著．统计热力学．龚少明译．上海:上海科学技术出版社,1980
3. 史密斯 N O 著．基础统计热力学解题方法．鲍银堂译．北京:高等教育出版社,1989

习　　题

1. 根据 $-\dfrac{G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0\ \text{K})}{T}=S_m^\ominus-\dfrac{H_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0\ \text{K})}{T}$,请分别导出平动、转动(线性分子)、振动、电子对摩尔 Gibbs 自由能函数贡献的计算式:

平动　$$-\left[\frac{G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0\ \text{K})}{T}\right]_t=\frac{3}{2}R\ln(M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})+\frac{5}{2}R\ln(T/\text{K})-30.471$$

转动　$$-\left[\frac{G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0\ \text{K})}{T}\right]_r=R\ln\left(\frac{IT}{\sigma}\Big/\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}\right)+869.07$$

振动　$$-\left[\frac{G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0\ \text{K})}{T}\right]_v=-R\ln(1-e^{-\theta_v/T})$$

电子　$$-\left[\frac{G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0\ \text{K})}{T}\right]_e=R\ln(qe)$$

计算 I_2 之 Gibbs 自由能函数($T=1\ 275$ K),已知 $M_I=126.9\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,转动惯量 $I=7.49\times10^{-45}\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$, $\theta_v=307$ K, I_2 的电子基态非简并。[278.01 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]

2. 已知 CO_2 摩尔质量 $M_r=44.00\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$,转动惯量 $I=7.18\times10^{-46}\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$,四个简谐振动的特征温度分别为 1 890 K、3 360 K、954 K、954 K。设气体为理想气体,请计算 $T=500$ K 时之 $\dfrac{H_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0\ \text{K})}{T}$、$-\left(\dfrac{G_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0\ \text{K})}{T}\right)$ 及 $S_m^\ominus$。[提示:分别求算平动、转动、振动对热力学函数的贡献,电子运动可不予考虑。35.43 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$,199.51 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$,234.94 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]

3. 请根据题给数据,应用自由能函数表及分子性质两种方法求算 $H_2(g)+$

$I_2(g)$ ══ $2HI(g)$在 298 K 及 800 K 时之平衡常数 $K_p^\ominus$。

	$-[G_m^\ominus(T)-H_m^\ominus(0\ K)]T^{-1}/J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$			$\Delta_f H_m^\ominus(0\ K)/kJ\cdot mol^{-1}$
	298.5 K	500 K	1 000 K	
$H_2(g)$	102.17	116.94	136.98	0
$I_2(g)$	226.69	244.60	269.45	65.10
$HI(g)$	177.40	192.42	212.97	28.0

	$M/g\cdot mol^{-1}$	θ_r/K	θ_v/K	$D_0/10^{-19}J$
$H_2(g)$	2.016	87.5	5 986	7.171
$I_2(g)$	253.81	0.053 8	306.8	2.470
$HI(g)$	127.91	9.43	3 209	4.896

[$K_p^\ominus$(298 K):(1) 877.8,(2) 964.5;$K_p^\ominus$(800K):(1) 49.3,(2) 48.7]

4. 有人认为在不存在空气条件下，乙炔通过灼热的管子，很容易转变为苯。请根据以下提供的数据计算 $T=1\ 000$ K 之 $K_p^\ominus$，并分析这一途径的可能性。

	$-\dfrac{[G_m^\ominus(T)-U_m^\ominus(0\ K)]/T}{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$	$\dfrac{H_m^\ominus(298\ K)-U_m^\ominus(0\ K)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\dfrac{\Delta_f H_m^\ominus(298\ K)}{kJ\cdot mol^{-1}}$
C_6H_6	320.37	142.34	82.93
C_2H_2	226.75	100.05	217.59

[$K_p^\ominus=1.48\times10^{13}$]

5. 同位素交换平衡 $H_2(g)+D_2(g)$ ══ $2HD(g)$，请根据分子性质导出计算平衡常数之最简式，并计算 $T=400$ K 时 $K_p^\ominus$。

	$M/g\cdot mol^{-1}$	$I/10^{-48}\ kg\cdot m^2$	θ_v/K	$D(0\ K)/kJ\cdot mol^{-1}$
H_2	2.015 6	4.603 0	5 986	431.8
D_2	4.028 4	9.195 5	4 308	439.2
HD	3.021 9	6.130 3	5 226	435.2

[$K_p^\ominus=3.52$]

6. 求电离反应 Cs ══ $Cs^+ + e^-$ 在 $T=3\ 000$ K 时之平衡常数，电子可当作单原子理想气体处理，$m_e=9.109\ 1\times10^{-31}$ kg，且有二种自旋态，即 $\omega_{e,0}=2$。已知简并度 $\omega_{e,0}(Cs)=2$，$\omega_{e,0}(Cs^+)=1$，电子激发态可忽略，原子 Cs 之第一电离能为 3.893 eV。[$K_p^\ominus(3\ 000\ K)=4.69\times10^{-5}$]

7. 理想气体反应 I_2 ══ $2I$，$K_p^\ominus(1\ 173\ K)=0.048\ 0$，已知 $M_I=0.126\ 9$

$kg\cdot mol^{-1}$，电子最低能级 $\omega_{e,0}=4$，电子第一激发态能量较最低能级高 7 603 cm^{-1}，$\omega_{e,1}=2$，电子更高能级可忽略，I_2 之 $\theta_r=0.053\ 8$ K，$\theta_v=308$ K，电子只处于非简并的基态，求算 I_2 分子的解离能。 [$D_0=96.23\ kJ\cdot mol^{-1}$]

8. F_2 之摩尔解离能 $\Delta U_m(0\ K)=153.68\ kJ\cdot mol^{-1}$，平均核间距 $r_e=141.8$ pm，基本振动波数 $\nu=892\ cm^{-1}$，电子只处在非简并的基态，F 之摩尔质量 $M(F)=0.018\ 998\ kg\cdot mol^{-1}$，电子最低能级为四重简并，第一激发态为二重简并，能量比最低能级的能量高 404 cm^{-1}，更高电子能级可忽略，请求 1 115 K 时解离反应 $F_2(g) = 2F(g)$ 之 $K_p^{\ominus}$，并与实验值 7.55×10^{-2} 相比较。 [$K_p^{\ominus}(1\ 115\ K)=4.77\times10^{-2}$]

12 统计系综

前面介绍了独立子体系的统计理论，奠定了统计力学原理与方法的一定基础。对相依子体系，单粒子能级等性质就失去了意义，应如何作统计？采用对体系作整体处理，引入统计系综概念，这是 Gibbs 在 1902 年首创的统计理论，它是统计力学中最普遍的方法，既可处理独立子体系，也可处理相依子体系。

统计力学的基本观点是体系的宏观量都是在测量时间间隔内，体系所有可及微观状态相应微观量的统计平均值，其公式为

$$\langle l \rangle = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_{t_0}^{t_0+\tau} l(t)\mathrm{d}t$$

其中 $l(t)$ 是时刻 t 体系力学状态的微观量。对于一个力学体系，如果已知初时 t_0 的状态，原则上就可求出在任一时刻 t 的状态及相应力学量的值（或 $l(t)$ 随时间变化的关系），从而对时间的平均值便可计算。但是，由于无法确切知道大量粒子的全部相互作用，即便知道所有相互作用，求解动力学方程也非常困难。故此路难以行通，而且事实上也无必要。

Boltzmann 采用了状态平均方法。物理量的宏观测量虽然在宏观上时间短，但在微观上则是时间充分长，体系已经历了非常多的微观状态，而且这些微观状态的出现完全是随机的。于是，统计力学中引入了如下的基本假设：

"体系的宏观可测物理量都是在一定宏观约束条件下，体系所有可及微观态的相应微观量的统计平均值。"（状态平均法）

前述独立子体系的统计理论便是采用这一方法讨论的。

1902 年，Gibbs 提出了另外一种求统计平均的方法，即统计系综法，其想法是不把注意力集中在所研究的单个体系 S 的一切可及微观态上，而是考查与体系 S"相似"的大量体系上（其数

目 $N\to\infty$)。设想每个体系各处在某一个特定的可及微观态，而且体系间彼此是独立的(即体系间无相互作用或者相互作用可忽略)。所谓的"相似"是指每个体系都满足体系 S 所满足的宏观约束条件，这意味着每个体系被想象为用制备体系 S 的相同方法制备成的，而且将接受体系 S 所要接受的一切实验，这样就将满足一定宏观约束的一个实际体系对一切可及微观态相应微观量的统计平均，转换成对满足相同宏观条件的、极大量彼此独立的、体系的微观量的统计平均，于是引入统计系综的概念。

统计系综是满足相同宏观约束条件的、大量彼此独立相似体系的集合，其中每个体系各处在一个可及微观力学态上。

统计系综是为求统计平均而设计出来的体系集合，它是概念化体系的集合。应用统计系综求平均是统计理论的一种表达方式，是统计理论处理问题的一种常用而主要的方法与手段。它使得处理问题形象化，系综不是所研究的实际体系，实际体系是组成系综中的一个单元——标本力学体系。

宏观量是否是时间平均、状态平均或系综平均？目前无法加以证明，只能假设它们彼此是相等的，这称为统计力学中的等效原理。

§12.1 系综的类型

系综中各体系都满足同样的宏观约束条件。因此，不同类型的宏观约束对应不同类型的系综，所以可有各种各样的系综，最主要而且最常用的是三种系综：

(1) 微正则系综——具有同样的 E、V、N 值的体系组成的系综，其标本体系是孤立体系；

(2) 正则系综——具有同样的 T、V、N 值的体系组成的系综，其标本体系是与热源接触的封闭体系；

(3) 巨正则系综——具有同样的 T、V、μ 值的体系组成的系综，其标本体系是与一个热源兼物质库接触的开放体系。

当然可设计具有同样的 T、p、N 值的体系组成的系综，它称为等温等压系综，其标本体系是与热源接触的压力恒定的封闭体系。

§12.2 统计分布函数及系综求统计平均的普遍公式

量子统计 假设系综的 N 个体系中有 N_r 个体系处在第 r 个可及微观状态上，或 N_i 个体系处在第 i 能级上。

$$\text{体系处在状态 } r \text{ 的概率} \qquad P_r = \frac{N_r}{N} \qquad (N \to \infty)$$

$$\text{体系处在能级 } i \text{ 的概率} \qquad P_i = \frac{N_i}{N} \qquad (N \to \infty)$$

设某微观量 u 在微观状态 r 上的值为 u_r，在能级 i 上的值为 u_i，则体系微观量 u 的系综平均值为

$$\langle u \rangle = \sum_r P_r u_r = \sum_i P_i u_i$$

其中的 P_r 和 P_i 满足归一化条件

$$\sum_r P_r = \sum_i P_i = 1$$

这就是量子系综求统计平均的普遍公式，$\langle u \rangle$就是宏观上观察到的宏观量。

经典统计 在时刻 t，系综中各体系的微观状态在 Γ 空间中将有 N 个点代表，它们是系综力学态的形象化代表，它们分布在 Γ 空间的可及连续区域 Ω 内。

在时刻 t，系综中体系处在相体积元 $\mathrm{d}\Omega$ 中的概率为

$$\rho(q_i, p_i, t)\mathrm{d}\Omega$$

其中 $\rho(q_i, p_i, t)$称为在时刻 t、系综中体系处在 q_i、p_i 处的概率密度(或称统计分布函数)。

如果体系某微观量 u 在时刻 t、处在 q_i、p_i 的值为 $u(q_i, p_i, t)$，则体系微观量 u 的系综统计平均值为

$$\langle u(t) \rangle = \int \underset{\Omega}{\cdots} \int u(q_i, p_i, t)\rho(q_i, p_i, t)\mathrm{d}\Omega$$

而且

$$\int \underset{\Omega}{\cdots} \int \rho(q_i, p_i, t)\mathrm{d}\Omega = 1 \qquad (\rho(q_i, p_i, t)\text{是归一化的})$$

这就是经典统计中系综求统计平均的普遍公式。

统计力学的根本问题就是求统计分布函数(或概率分布)。显然，ρ 的函数

形式与宏观约束有关,即宏观约束不同,ρ 的形式也就不同。

对于定态或平衡态,ρ 不显含时间 t,只能是 q、p 的函数,这时有

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}=0$$

此式称为统计平衡条件,满足该条件的系综称为稳定系综。稳定系综的分布函数 ρ 还满足 Liouville 定理:

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t}=0$$

因此,ρ 在代表点的相轨道上具有不变的数值,从而 ρ 应是运动积分的函数。稳定完整保守力学体系的 Hamilton 量是体系的总机械能,它是运动积分。一般而言,稳定保守力学体系还可能具有其它的运动积分,因此 ρ 应为所有运动积分的函数。

事实上,统计力学中采用了以下的基本假设:"稳定系综的分布函数 ρ 只是系统的总能量 E 的函数",即

$$\rho=\rho(E)$$

由此假设推出的结论都与客观实际相符,表明了该假设是正确的。

§12.3　正则系综的分布函数及热力学函数

正则系综是为 T、V、N 固定的体系而设计的系综,其标本体系是与一个温度为 T 的热源接触、体积为 V 的封闭体系,设 N 为系综中的体系数目。

体系能级	$E_1,E_2,\cdots,E_j,\cdots$
能级简并度	$\Omega_1,\Omega_2,\cdots,\Omega_j,\cdots$
体系分布数	$n_1,n_2,\cdots,n_j,\cdots$

体系分布数满足下列两个守恒条件

$$\sum_j n_j=N$$

$$\sum_j n_jE_j=N\langle E\rangle=E$$

其中 $\langle E\rangle$ 为体系的平均能量,E 为系综的总能量。

所设计的正则系综中的体系是可识别的(相对静止的定域体系)。因此,上

述能级分布所拥有的微观状态数为

$$t = N!\prod_j \frac{\Omega_j^{n_j}}{n_j!}$$

应用 Boltzmann 分布中类似的方法,可以确定出最概然分布为

$$n_j = \Omega_j \mathrm{e}^{-\alpha-\beta E_j} \qquad (j=1,2,\cdots)$$

其中 α、β 为 Lagrange 不定乘数,它们由守恒条件确定,实际上可定出 α,而 β 可以证明为 $1/k_{\mathrm{B}}T$。

由
$$\sum_j n_j = \sum_j \Omega_j \mathrm{e}^{-\alpha-\beta E_j} = \mathrm{e}^{-\alpha}\sum_j \Omega_j \mathrm{e}^{-\beta E_j} = N$$

得
$$\mathrm{e}^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_j \Omega_j \mathrm{e}^{-\beta E_j}}$$

从而

$$n_j = \frac{N\Omega_j \mathrm{e}^{-\beta E_j}}{\sum_j \Omega_j \mathrm{e}^{-\beta E_j}} \qquad (j=1,2,\cdots)$$

定义 $\Phi = \sum_j \Omega_j \mathrm{e}^{-\beta E_j}$,称为体系配分函数或正则配分函数,故

$$n_j = \frac{N}{\Phi}\Omega_j \mathrm{e}^{-\beta E_j} = \frac{N}{\Phi}\Omega_j \mathrm{e}^{-E_j/k_{\mathrm{B}}T} \qquad (j=1,2,\cdots)$$

对于 N 个全同粒子的体系,设体系的自由度为 f,则量子态数 Ω_j 与 Γ 空间的体积元 $\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}q_1\,\mathrm{d}q_2\cdots\,\mathrm{d}q_f\,\mathrm{d}p_1\,\mathrm{d}p_2\cdots\,\mathrm{d}p_f$ 之间的关系为

$$\Omega_j = \frac{\mathrm{d}q_1\,\mathrm{d}q_2\cdots\,\mathrm{d}q_f\,\mathrm{d}p_1\,\mathrm{d}p_2\cdots\,\mathrm{d}p_f}{N!\ h^f}$$

从而正则配分函数为

$$\Phi = \int\cdots\int \frac{1}{N!\ h^f}\mathrm{e}^{-E/k_{\mathrm{B}}T}\mathrm{d}q_1\,\mathrm{d}q_2\cdots\,\mathrm{d}q_f\,\mathrm{d}p_1\,\mathrm{d}p_2\cdots\,\mathrm{d}p_f = \frac{1}{N!\ h^f}Z$$

其中 $Z = \int\cdots\int \mathrm{e}^{-E/k_{\mathrm{B}}T}\mathrm{d}q_1\,\mathrm{d}q_2\cdots\,\mathrm{d}q_f\,\mathrm{d}p_1\,\mathrm{d}p_2\cdots\,\mathrm{d}p_f$ 为经典正则配分函数。

经典正则系综的分布函数为 $n(q_1,\cdots,p_f)$,它由下式确定

$$n(q_1,\cdots,p_f)\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}p_f = \frac{N}{Z}\mathrm{e}^{-E/k_{\mathrm{B}}T}\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}p_f$$

正则系综的体系的特性函数为

$$F = -k_{\mathrm{B}}T\ln\Phi$$

从而可得

$$p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}=k_BT\left(\frac{\partial\ln\Phi}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}=k_B\ln\Phi+k_BT\left(\frac{\partial\ln\Phi}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$U=F+TS=k_BT^2\left(\frac{\partial\ln\Phi}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$H=U+pV=k_BT^2\left(\frac{\partial\ln\Phi}{\partial T}\right)_{V,N}+k_BT\left(\frac{\partial\ln\Phi}{\partial V}\right)_{T,N}V$$

$$G=H-TS=-k_BT\ln\Phi+k_BT\left(\frac{\partial\ln\Phi}{\partial V}\right)_{T,N}V$$

$$\mu=\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}=-k_BT\left(\frac{\partial\ln\Phi}{\partial N}\right)_{T,V}$$

§12.4 正则系综中熵与概率的关系式

正则系综是一个温度确定而能量可变的标本体系所组成的最概然系综，在这样的系综中，各标本体系显然是相互之间已达到了热平衡的体系，其温度同样可通过一个乘数 β 而给出，即 $T=1/k_B\beta$。

设有一标本体系处于微观状态 j 时之能量为 E_j，概率为 P_j，根据统计平均的方法，正则系综的内能 U 可写为

$$U=E=\sum_j E_jP_j$$

$$\mathrm{d}E=\sum_j E_j\mathrm{d}P_j+\sum_j P_j\mathrm{d}E_j=\sum_j E_j\mathrm{d}P_j+\sum_j P_j(p_j\mathrm{d}V)$$

$$=\sum_j E_j\mathrm{d}P_j+\sum_j P_jp_j\mathrm{d}V=\sum_j E_j\mathrm{d}P_j-p\mathrm{d}V$$

根据封闭体系热力学基本公式 $\mathrm{d}E=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$，可得

$$T\mathrm{d}S=\sum_j E_j\mathrm{d}P_j$$

当正则系综配分函数 $\Phi=\sum_j\Omega_j\mathrm{e}^{-\beta E_j}$，则 $P_j=\mathrm{e}^{-\beta E_j}/\Phi$，由此，

$$E_j=-k_BT(\ln P_j+\ln\Phi)$$

$$T\mathrm{d}S=\sum_j[-k_BT(\ln P_j+\ln\Phi)]\mathrm{d}P_j$$

$$\mathrm{d}S=-k_B\sum_j(\ln P_j+\ln\Phi)\mathrm{d}P_j$$

由于 $\sum_j P_j = 1$，$\sum_j \mathrm{d}P_j = 0$，故

$$\mathrm{d}S = -k_{\mathrm{B}} \sum_j \ln P_j \mathrm{d}P_j$$

$$\mathrm{d}\left(\sum_j P_j \ln P_j\right) = \sum_j \ln P_j \mathrm{d}P_j + \sum_j P_j \mathrm{d}\ln P_j$$

则

$$\mathrm{d}S = -k_{\mathrm{B}} \mathrm{d}\left(\sum_j P_j \ln P_j\right)$$

积分上式，且令 $P_j = 1$ 时 $S = 0$，则可得

$$S = -k_{\mathrm{B}} \sum_j P_j \ln P_j \tag{12.4.1}$$

式(12.4.1)即为正则系综中熵与概率的关系式，该式在建立熵与信息之关系中是一个关键的联系公式。

§ 12.5 Maxwell 妖与信息熵

Maxwell 在讨论热力学第二定律的正确性时也指出了局限性，1871 年在《热的理论》教科书中，他提出了一个形象实验模型：密闭容器充满了温度为 T 的气体(图 12.5.1)，分成 A、B 两个部分，分界面上有一小孔，今有一能识别单个分子能力的假想物，打开或关闭分界面上的小孔，使快速分子从 $A \to B$，慢速分子从 $B \to A$，其结果是分子平均速率 A 室低于 B 室，因而 $T_A < T_B$。封闭系统从无序变得有序，总熵降低，按平衡态热力学观点显然是违反热力学第二定律的，因而称具有识别能力的假想物为“Maxwell 妖”。

长期以来，为揭示 Maxwell 妖之谜进行了卓有成效的讨论。Kelvin 认为，Maxwell 妖是生气勃勃、尺寸微小和具备智能。Szilard L 强调，妖精有获得信息、存储信息和运用信息的功能。Brillouin L 提出，信息应是熵的负值，信息是负熵，信息的失去为负熵的增加所补偿。Maxwell 妖将负熵输入给体系，降低了体系的熵，而 Maxwell 妖为能获取信息，必须有一个温度与环境不同的微型光源去照亮分子，这耗费的能量产生额外的熵，以补偿体系的熵的减少。所以，即使真有 Maxwell 妖存在，其工作也不违反热力学第二定律。

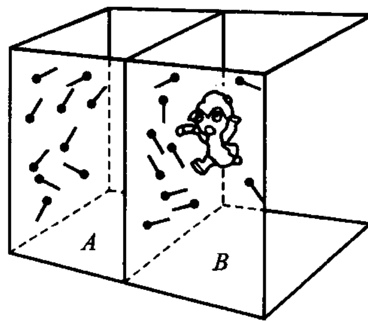


图 12.5.1 麦克斯韦妖

信息既有量上的差别，又有质的不同。单就量而言，信息的统计理论认为：

信息源有 P 种可能性(信息概率),且其概率相等。如一个莫斯电码 $P=2$,一个拉丁字 $P=27$,P 愈大,相应地作出了选择之后的信息量也愈大。于是,信息可定义为

$$I = K\ln P \tag{12.5.1}$$

K 为比例常数。如果每一个选择都在 0 与 1 之间(如计算机)作出的,总的 P 值应为 $P=2^n$,$I=K\ln P=nK\ln 2$,若令 $I=n$,则

$$K = 1/\ln 2 = 1\ \text{bit}$$

这样定出的信息量单位 bit 即计算机科学中普遍使用的"比特"。如果用 Boltzmann 常数 k_B 来表示 K,则信息量就用熵的单位来度量。由于信息是外界提供的,体系获取信息后熵降低,因此信息等于熵的减少或负熵的增加。某一系统未获信息前 $I_0=0$,获取信息后为 I_1,则

$$I_1 = k(\ln P_0 - \ln P_1) = S_0 - S_1$$

即信息可转换为负熵,即 $S=-I=k\ln P$。

信息论的创始人 Shannon C E 借鉴正则系综熵与概率之关系式(12.4.1),定义信息熵为

$$S = -C\sum_{1}^{n} P_i \ln P_i \tag{12.5.2}$$

式中 P_i 为某种信息出现的信息概率。因此,可以认为熵是体系无知度(信息量欠缺)的度量。式(12.5.2)中 C 为比例系数,可以是比特,或 $\mathrm{J\cdot K^{-1}}$。

由于信息以负熵来定义,使熵的概念扩展到了自然科学和社会科学的许多领域。如气象学中,用气象要素的相对分布函数求气象信息熵,解决天气预报、降水的地理分布等问题。在农业经济中,提出输入信息熵以解决农业发展的问题。在新闻学中,用信息熵的熵增律来研究新闻体例的演化规律。受信息熵的启示,相应地又提出"黑洞熵"、"物理场熵"……等概念,大物理学家惠勒指出:"一个人如果不懂得熵是怎么回事,就不能说是科学上有教养的人。"

§12.6 涨落及有关公式

热力学体系的热力学量 A 一般都有起伏或涨落,它可用偏差表示,令$\langle A\rangle$为 A 的系综平均,可定义各种各样的偏差。

A 的偏差为

$$\alpha_A = A - \langle A \rangle$$

A 的相对偏差为

$$r_A = (A - \langle A \rangle)/\langle A \rangle$$

A 的标准偏差或平方偏差也称涨落为

$$d_A^2 = (A - \langle A \rangle)^2$$

A 的相对标准偏差为

$$r_A^2 = (A - \langle A \rangle)^2/\langle A \rangle^2$$

A 的平均标准偏差为

$$\langle d_A^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle$$

A 的相对平均标准偏差或相对涨落为

$$\langle r_A^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle / \langle A \rangle^2$$

根据系综求统计平均的普遍公式,可得下列重要结果

$$\begin{aligned}\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle &= \int (A - \langle A \rangle)^2 \rho \mathrm{d}\Omega = \int (A^2 - 2A\langle A \rangle + \langle A \rangle^2) \rho \mathrm{d}\Omega \\ &= \langle A^2 \rangle - 2\langle A \rangle \langle A \rangle + \langle A \rangle^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2\end{aligned}$$

从而有

$$\langle r_A^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle / \langle A \rangle^2 = (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2)/\langle A \rangle^2$$

现在讨论正则系综中体系总能量的相对涨落。正则系综的总能量为 $N\langle E \rangle$,N为正则系综的体系数。体系能量的正则系综平均值为

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} \sum_j n_j E_j = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{\Phi} \sum_j (\Omega_j \mathrm{e}^{-E_j/k_\mathrm{B}T} E_j)$$

从而有

$$\langle E \rangle \Phi = \sum_j (\Omega_j \mathrm{e}^{-E_j/k_\mathrm{B}T} E_j)$$

将上式在 N、V 恒定下对 T 微商,则得

$$\langle E \rangle \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{N,V} + \Phi \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{k_\mathrm{B} T^2} \sum_j \Omega_j E_j^2 \mathrm{e}^{-E_j/k_\mathrm{B}T}$$

上式两边乘以 $k_\mathrm{B}T^2$ 同时被 Φ 除即得

$$\langle E \rangle \left\{ k_\mathrm{B} T^2 \frac{1}{\Phi} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{N,V} \right\} + k_\mathrm{B} T^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{N,V} = \sum_j \frac{1}{\Phi} \Omega_j E_j^2 \mathrm{e}^{-E_j/k_\mathrm{B}T}$$

即
$$\langle E\rangle^2 + k_B T^2 C_V = \langle E^2\rangle$$
故
$$\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = k_B T^2 C_V$$
从而
$$\langle r_E^2\rangle = \{\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2\}/\langle E\rangle^2 = k_B T^2 C_V/\langle E\rangle^2$$

对于单原子理想气体，有
$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B, E = \frac{3}{2}Nk_B T$$
因此得
$$\langle r_E^2\rangle = \frac{2}{3N}$$
结果表明，单原子理想气体的相对涨落取决于粒子的数目 N。

参考资料及课外阅读资料

1. 唐有祺．统计力学．北京：科学出版社，1964
2. 汪志诚．热力学·统计物理．第二版．北京：高等教育出版社，1997
3. 胡英．流体的分子热力学．北京：高等教育出版社，1983
4. 苏文煅．系综原理．厦门：厦门大学出版社，1997
5. 范安辅．统计力学的系综变换．大学物理，1984，11：13
6. 冯端，冯步云．熵与信息——麦克斯韦妖的启示，现代物理知识，1991，4：13；5：7；6：13
7. 新疆科协编．熵与交叉学科．北京：气象出版社，1988

习　题

1．试讨论 Boltzmann 分布与 Gibbs 正则系综分布之异同，比较两种分布时热力学函数与配分函数之表达式，为什么两者形式上具有相似性？

2．请从概率 P_j 与熵 S_j 之关系，直接导出正则系综中熵与概率之表达式(12.4.1)。

3．设有 N 个粒子组成的单组分体系，其外参量只有体积 V，求正则系综的配分函数 Φ 满足以下关系：
$$N\left(\frac{\partial \ln\Phi}{\partial N}\right)_{T,V} + V\left(\frac{\partial \ln\Phi}{\partial V}\right)_{T,N} = \ln\Phi$$

4．求证在近独立子体系中，能量为 ε_i 的粒子能级上的粒子数 n_i 的正则系

综平均值就是Boltzmann分布，即系综平均值就是最概然值。

5. 单原子气体的摩尔等压热容 $C_{p,m}=20.79\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，若 $C_{p,m}-C_{V,m}=R$ 近似成立，请计算 1 mol Ar(g)在 298 K 之能量涨落的方差 $\sigma_E^2=\langle E^2\rangle-\langle E\rangle^2$，，计算单原子气体之能量相对涨落 $\langle r_E^2\rangle$，并验证 $\langle r_E^2\rangle=2/3N$，式中 N 为粒子数。[$\sigma_E^2=1.54\times10^{-17}\ J^2$，$\langle r_E^2\rangle=1.12\times10^{-24}$]

6. 多原子分子 C_2H_6 的 $C_{p,m}=52.65\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，若 $C_{p,m}-C_{V,m}=R$ 可近似适用，请计算 2 mol C_2H_6 在 300 K 时能量涨落的方差。[$1.01\times10^{-16}\ J^2$]

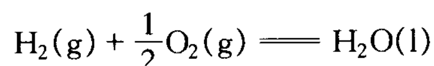
7. 由正则系综的能量涨落公式 $\langle(E-\langle E\rangle)^2\rangle/\langle E\rangle^2=\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{\langle E\rangle}\right)>0$ ($\beta=1/k_BT$)，证明 $C_V>0$。

第三篇

化学动力学

化学动力学有三个主要任务，一是研究化学反应进行的速率和外部条件如温度、压力、介质、催化剂和各种场如电场、光辐射等因素对速率的影响；二是揭示化学反应的历程（也叫反应机理），即一个反应是经过什么样的中间步骤和中间物而产生产物的；三是研究物质的结构和反应能力之间的关系。它的最终目的是为了控制化学反应过程，以满足生产和科学技术的要求。

化学动力学与化学热力学不同。平衡态热力学只讨论体系的平衡态，它的性质不随时间而变，因而时间不是热力学的变量。热力学用状态函数研究化学反应从给定的始态过渡到给定的终态的可能性，即变化过程的方向和限度，并不涉及化学变化所经由的途径和中间步骤。因而，热力学对化学反应的速率和历程不能给出回答。例如，在 298 K 及 101.3 kPa 下，反应



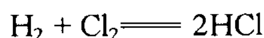
$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$$

的标准 Gibbs 自由能变化 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -287.19\ kJ\cdot mol^{-1}$。根据热力学第二定律，这一个反应发生的可能性是非常大的。假如按计量系数比把 H_2 及 O_2 混合，且能达到平衡的话，H_2 和 O_2 均几乎用尽。但在上述条件下，实际观察不到 H_2 和 O_2 的任何变化。这是因为在上述条件下，反应速率太慢，热力学平衡难于达到。我们说，这个反应在上述条件下，从热力学来看是有利的，但从动力学来看是不利的，或是受阻的。如果在反应混合物中引入火花或催化剂（如铂黑），或把混合物加热到 800 ℃ 以上，则上述反应能很快进行，有时可以发生爆炸，这时体系的性质随时间而变化。因此，从实验或从理论上研究这个变化，必须把时间做为一个变量。在化学动力学中，并不赋予时间以物理或哲学的意义，而只是把它做为一个线性变量，其初始值（$t=0$）可由实验人规定，时间变化一直持续到实验人停止观察实验（$t=\infty$），$t=\infty$ 意指反应基本上完成的时间。

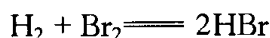
由以上的例子可以看出，研究一个化学反应过程，热力学的研究和动力学的

研究是必不可少的两个独立的步骤。但是,热力学与动力学是有关联的。我们知道,化学平衡是动态的平衡,平衡时正向反应和逆向反应的速率相等。热力学函数,如化合物的生成热等对动力学的研究也十分重要。因为我们知道,在相同条件下,吸热反应比放热反应难于进行。而且近年来,有些化学物种如自由基的生成热,由于它们的活性高、寿命短(小于 1 s),因而不能用热力学方法测量。但是,在一些合理的假设下,可以用动力学的方法来测量。例如,在燃烧过程中出现的重要自由基 C_2H 的生成热最近就是借用动力学方法测出的。

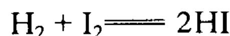
反应历程的研究是重要的。我们知道,化学计量方程式只表示反应的始态与终态以及反应物和产物之间的计量关系,它并不总是能代表反应经历的真正途径。卤化氢在 700 K 以上的生成反应的计量式为



$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$



$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$



$$H_2 + I_2 = 2HI$$

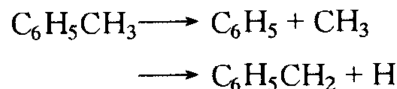
实验测得,上述三个反应的速率与参加反应物种的浓度的函数关系(即速率方程)分别为

$$\text{反应速率} \propto [H_2][Cl_2]^{1/2}$$

$$\text{反应速率} \propto \frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + A\dfrac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

$$\text{反应速率} \propto [H_2][I_2]$$

计量式形式极其类似的上述三个反应,为什么其速率却有如此不同的规律?这个问题必须用反应历程的不同来解释。所以,要真正掌握反应速率的特征,就必须研究反应历程,而研究反应历程时,反应速率的特征规律又能给予极重要的启示。因此,反应历程的探讨成为化学动力学中很重要的内容之一。目前还有许多化学反应的历程尚不清楚。甲苯高温裂解是一个复杂而重要的过程,它的第一步反应究竟以下面两个反应中的哪一个为主,至今实验动力学家还有争论:



$$C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5 + CH_3$$
$$\longrightarrow C_6H_5CH_2 + H$$

卤化氢三个反应为什么会有三个不同的反应历程,甲苯高温裂解的历程究竟如何,归根结底,是与反应物分子的结构性质有密切关系,化学动力学的重要目的之一,即揭示分子的结构与它的反应性能之间的联系。

13 化学动力学的唯象规律

§13.1 反应速率

以下的讨论限于均相的封闭体系。

为了定量地表示反应速率，必须给它一个明确无误的定义。如果一个化学反应的计量式如下：



$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \longrightarrow e\mathrm{E} + f\,\mathrm{F} \tag{1}$$

也可写为

$$0 = \sum_i \nu_i \mathrm{R}_i \tag{2}$$

(2)式中的 ν_i 称为 i 物种的化学计量系数，对于产物取正值，反应物取负值。相应于反应式(1)，$\nu_\mathrm{A} = -a$，$\nu_\mathrm{B} = -b$，$\nu_\mathrm{E} = e$，$\nu_\mathrm{F} = f$。

根据热力学中反应进度 ξ 的定义

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$

我们定义反应速率 r 为单位时间单位体积中 ξ 的变化，即

$$r \equiv \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{V\nu_\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{i}}{\mathrm{d}t} \tag{13.1.1}$$

式中 V 为时间 t 时反应体系的体积。$n_i(t)$、n_A、n_B、n_E 及 n_F 分别代表时间为 t 时参加反应的各物种的物质的量。这样定义的反应速率与取反应体系中哪个物种来表示消耗或生成速率不同。如果在反应进程中，体积 V 是不改变的(例

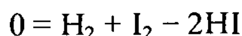
如，在刚壁容器中或在稀溶液中进行反应），则式(13.1.1)可以写为

$$r=-\frac{1}{a}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{b}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{e}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{E}]}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{f}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{F}]}{\mathrm{d}t} \qquad (13.1.2)$$

式中[A]、[B]、[E]、[F]代表参加反应各物种的浓度。

由式(13.1.1)定义的反应速率 r 是反应时间 t 的函数，它代表反应的瞬时速率。由式(13.1.2)的定义可知，r 的单位是浓度·时间$^{-1}$。如浓度用 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$表示，时间用秒(s)表示，则 r 的单位是 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}$。

现以碘化氢气相分解反应为例，其计量式为：



$$0=H_2+I_2-2HI$$

根据定义，反应速率 r 可以用下列三式中的任何一式表示：

$$r=\frac{\mathrm{d}[H_2]}{\mathrm{d}t}$$

$$r=\frac{\mathrm{d}[I_2]}{\mathrm{d}t}$$

$$r=-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[HI]}{\mathrm{d}t}$$

这里用[　]代表浓度。究竟用哪一个表示式，主要取决于在实验中哪个物种的浓度变化容易监测。

对于气相反应，压力比浓度容易测定，因此也可以用参加反应的物种的分压来表示速率。对 HI 分解反应，有

$$r'=\frac{\mathrm{d}p_{H_2}}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}p_{I_2}}{\mathrm{d}t}=-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}p_{HI}}{\mathrm{d}t}$$

式中 p_{H_2}、p_{I_2}及 p_{HI}分别为 H_2、I_2及 HI 在时间 t 时的分压。显然，速率 r'与式(13.1.1)中定义的 r 的单位不同。前者为压力·时间$^{-1}$，而后者为浓度·时间$^{-1}$。但是，对于稀薄气体，$p_i=c_iRT$，因此

$$r'=RTr$$

由定义式(13.1.2)可知，实验测量反应速率 r 需要知道 $\mathrm{d}c_i/\mathrm{d}t$ 的值。如果在反应开始($t=0$)以后的

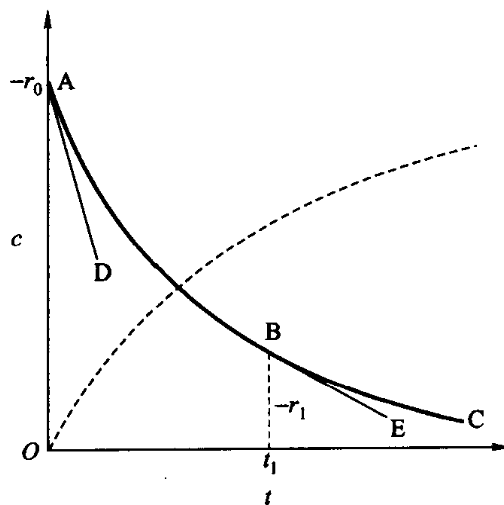


图 13.1.1　反应物的动力学曲线

不同时间 t_1、t_2、…、t_i…测量某一物种的相应浓度 c_1、c_2、…、c_i…，把 c_i 对时间 t_i 作图即可得一条曲线，称为 $c-t$ 曲线或动力学曲线。图 13.1.1 中 ABC 为反应物的 $c-t$ 曲线，虚线为产物的 $c-t$ 曲线。若在给定的时间 t_1 作曲线的切线，后者的斜率即为 $\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}\right)_{t=t_1}$，也可以用计算机对 $c-t$ 数据进行曲线模拟，再求出某一时刻的斜率。反应开始($t=0$)时的 $\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}\right)_{t=0}$ 称为初速 r_0。反应的初速在化学动力学中有时是很重要的数据。

§13.2 速率方程和反应级数

在反应温度不变的条件下，由动力学曲线及反应速率定义可知，参加反应的物种的浓度 c 和反应速率都是时间 t 的函数：

$$c=c(t) \tag{13.2.1}$$

$$r=r(t) \tag{13.2.2}$$

自上二关系式消去时间变量 t，即得反应速率与浓度的关系：

$$r=f(c) \tag{13.2.3}$$

这个相依关系称为速率方程。如果记得§13.1 中反应速率 r 的定义，就立即可知速率方程式(13.2.3)是一个微分方程，其形式一般可写为

$$\frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t}=f(c) \tag{13.2.4}$$

积分上式，即得速率方程的积分式，此式有时也被称为动力学方程。

函数 $f(c)$ 的形式随反应的不同而异，其具体形式必须由动力学的实验来确定。在许多情况下，由实验所确定的函数 $f(c)$ 具有浓度的某一幂次的乘积的形式。例如对于反应

$$a\mathrm{A}+b\mathrm{B}\longrightarrow e\mathrm{E}+f\mathrm{F}$$

$$\begin{aligned} r &= f(c) \\ &= kc_{\mathrm{A}}^{\alpha_{\mathrm{A}}}c_{\mathrm{B}}^{\alpha_{\mathrm{B}}}c_{\mathrm{E}}^{\alpha_{\mathrm{E}}}c_{\mathrm{F}}^{\alpha_{\mathrm{F}}} \\ &= k\prod_i c_i^{\alpha_i} \end{aligned} \tag{13.2.5}$$

式中，α_{A}、α_{B}、α_{E} 及 α_{F} 等分别为各浓度 c_{A}、c_{B}、c_{E} 及 c_{F} 的相应指数；α_{A}、α_{B}、α_{E} 及

α_F一般并不和计量系数 a、b、e 及 f 相同，它们分别被称为反应对于 A、B、E 及 F 的级数，$\alpha_A+\alpha_B+\alpha_E+\alpha_F=\sum\alpha_i=n$ 被称为反应的(总)级数。在远离平衡态的条件下，对于许多反应，$\alpha_E=0$，$\alpha_F=0$，即反应速率只与反应物种的浓度有关，而与反应产物的浓度无关；但对一些复杂反应，产物的浓度也可以出现在速度方程之中。例如，对于碘化氢的气相合成反应，$H_2+I_2=2HI$，实验给出如下的二级速率方程：

$$r=\frac{1}{2}\frac{d[HI]}{dt}=k[H_2][I_2]$$

这里对于 H_2 和 I_2的级数碰巧和计量系数一致。但对溴化氢合成反应 $H_2+Br_2 \longrightarrow 2HBr$，实验却给出如下的速率方程：

$$r=\frac{1}{2}\frac{d[HBr]}{dt}=\frac{A[H_2][Br_2]^{1/2}}{1+B\dfrac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

式中 A 和 B 是经验常数，在这里，不但产物 HBr 的浓度出现在速率方程中，而且速率方程也不具有简单的浓度幂次乘积的形式了，因而反应也就没有简单的总级数。

式(13.2.5)中的 k 是一个与浓度无关的比例常数，称为速率常数或反应比速。k 并不是一个绝对的常数，它和温度、反应介质、催化剂的存在与否，甚至有时与反应容器的器壁性质也有关系，只有当这些变量均已固定时，k 才真正是一个常数。

从形式上看，如果在式(13.2.5)中 $c_A=c_B=c_E=c_F=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，则 $r=k$。因此，k 可看成是单位浓度时的反应速率，这就是它也被称为反应比速的原因。不过这种看法有时是想象的，很可能由于溶解度的限制，实际上并不能制备单位浓度的反应混合物。另外，当浓度在大范围内改变时，速率方程也可能会改变形式。

速率常数 k 是化学动力学中的一个重要的动力学量，因为要表征一个反应体系的速率特征，只有用 k 才能摆脱浓度的影响。否则的话，就必须注明在什么浓度时的反应速率。

由式(13.2.5)可知，速率常数 k 的单位与反应级数有关，反之，从 k 的单位也可知反应的级数(表 13.2.1)。在现今的文献中，浓度一般以 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$为单位，或以 $\text{molec}\cdot\text{cm}^{-3}$为单位，后者在理论上常用，时间一般以秒(s)为单位。由于以前文献中 k 的单位表示法不一样，所以在引用文献中的 k 值时要注意单位，并能进行换算。

表 13.2.1 反应速率常数的单位

级数	速率方程	k 的单位
0	$r=k$	$mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}$
1	$r=kc$	s^{-1}
2	$r=kc^2$	$mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$
3	$r=kc^3$	$mol^{-2}\cdot dm^6\cdot s^{-1}$

§13.3 速率方程的积分

速率方程是一个微分方程,要得到浓度与时间的关系式,需将速率方程进行积分。反应级数的测定和速率常数的计算主要是由速率方程的积分式完成的。下面将以具有简单整数级数的反应为例。

一级反应($n=1$)的速率方程是:

$$\frac{1}{\nu_A}\frac{d[A]}{dt}=k[A]$$

我们经常遇到的情况是 $\nu_A=-1$,积分上式,可得

$$\ln[A]=-kt+I \tag{13.3.1}$$

I 为积分常数。它的值可用初始条件 $t=0,[A]=[A]_0$ 求出。$[A]_0$ 为初始浓度,即

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{[A]_0}{[A]} \tag{13.3.2}$$

或写为

$$[A]=[A]_0\exp(-kt) \tag{13.3.3}$$

由式(13.3.1)和式(13.3.2)可以看出,在一级反应中,反应物 A 的浓度随时间呈指数衰减,因此只有当 $t=\infty$ 时,反应真正进行完全。如果在反应起始后的不同时间 t_1、t_2、…测定 A 的相应浓度$[A]_1$、$[A]_2$、…,并依次代入式(13.3.2),则所得计算值应当是一样的,即 k 值;根据式(13.3.1),如果把 $\ln[A]$ 对时间 t 作图,则应得一直线,其斜率即为速率常数 k 。以上这些特点是判定一个反应是否是一级以及计算 k 的根据。

由式(13.3.2)还可看出,对一级反应,浓度$[A]$只以比值$[A]/[A]_0$的形式出现于式中。因此,凡是与$[A]$成比例的物理量如分压、吸光度或旋光度等均可代替式中的浓度而不影响速率常数的值。1850 年,公认的动力学奠基人 Wilhelmy 就是用旋光仪研究蔗糖水解反应而得出该反应是一级反应(对蔗糖)的

结论。

一级反应也可用另一种形式表示。如果假设

$$t=0, [A]=[A]_0=a$$

$$t=t, [A]=a-x$$

x 为在时间 t 时消失的 A 的浓度，则速率方程变为

$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)$$

上式的积分式为

$$\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}=k \tag{13.3.4}$$

二级反应。二级反应最简单的情况是只有一种反应物 A，而反应速率与 [A]的平方呈正比，即

$$-\frac{d[A]}{dt}=k[A]^2 \tag{13.3.5}$$

这里计量系数可以略去，因为只有一种反应物，在速率表示式中不会发生误会。式(13.3.5)的积分式是

$$\frac{1}{[A]}=kt+I$$

积分常数可自初始条件 $t=0$、$[A]=[A]_0$ 得出，故上式可写为

$$\left\{\frac{1}{[A]}-\frac{1}{[A]_0}\right\}=kt \tag{13.3.6}$$

式(13.3.6)指出，把$\frac{1}{[A]}$对 t 作图，应得一直线，其斜率即为速率常数 k，而且 $\frac{1}{t}\left[\frac{1}{[A]}-\frac{1}{[A]_0}\right]$的数值不随 t 而变。

二级反应的另一种情况是，有两个反应物 A 和 B，反应速率分别与 A 和 B 浓度的一次方成正比，即

$$\frac{1}{\nu_A}\frac{d[A]}{dt}=\frac{1}{\nu_B}\frac{d[B]}{dt}$$
$$=k[A][B] \tag{13.3.7}$$

我们经常遇到的情况是 $\nu_A=\nu_B$，即在反应过程中，每消失一个 A 分子，同时消失一个 B 分子。这时式(13.3.7)变为

$$-\frac{d[A]}{dt}=-\frac{d[B]}{dt}$$

$$=k[A][B] \qquad (13.3.8)$$

为了积分式(13.3.8),要把[A]和[B]用单一的变量表示。令 x 代表时间 t 时 A 或 B 消失的浓度,a 和 b 分别代表 A 和 B 的初始浓度。即

	A	B
$t=0$	a	b
$t=t$	$a-x$	$b-x$

于是式(13.3.8)变为

$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)(b-x) \qquad (13.3.9)$$

这里 k 中当然包括 A 或 B 的计量系数。如果两物种 A 和 B 的初始浓度相同,$a=b$,这是在实验中能做到的,式(13.3.9)还原为与式(13.3.5)类似的形式。如果 $a\neq b$ 且 $b>a$,式(13.3.9)可写为

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)}=k\,dt$$

用分项分式法对上式积分,得到

$$\frac{1}{b-a}\ln\frac{a(b-x)}{b(a-x)}=kt \qquad (13.3.10)$$

由上式看出,$\ln\frac{a(b-x)}{b(a-x)}$对时间 t 有线性关系。将 $\ln\frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ 对 t 作图得一直线,其斜率为 $(b-a)k$。这是判别二级反应的根据。

准一级反应。如果在式(13.3.10)中,不但 $b>a$,而且 $b\gg a$(例如大 20 倍以上),这时 $b-a$ 和 $b-x$ 实际上相差无几,因为 x 不能超过 a。故式(13.3.10)变为

$$\ln\frac{a}{(a-x)}=k't$$

把上式与式(13.3.2)比较,它们完全相似。这说明,二级反应在 $b\gg a$ 的特殊情况下的行为与 A 的一级反应相同。因此,此种反应称为准一级反应。速率常数 $k'=bk$ 称为准一级速率常数。在蔗糖水解反应中,水也是一个必要的反应物,但在实验条件下,水的浓度(b)远比蔗糖浓度(a)大,故水解反应显示准一级反应。一般而言,对于一个 $m+n$ 级反应,若速率方程式为 $r=k[B]^m[A]^n$,而且

$[B]_0 \gg [A]_0$,则此反应显示准 n 级反应行为,准速率常数 $k' = k[B]_0^m$。

零级反应。零级反应的速率方程为

$$\frac{1}{\nu_A}\frac{d[A]}{dt} = k$$

若 $\nu_A = -1$,积分上式,注意初始条件,得到

$$[A] - [A]_0 = kt$$

或

$$x = kt$$

由上式可看出,当 $t = [A]_0/k$ 时,反应进行完全,这与一级、二级反应不同。在某些复相反应中会有零级反应出现。

三级反应及分数级反应一般少见,此处不拟讨论,但将在以后章节中予以考虑。

§13.4 半衰期和平均寿命

表示化学反应进行的快慢,除可用速率常数 k 外,还经常用反应进行到给定程度所需的时间来表达。最常用的是反应的半衰期,它是反应物的浓度衰减到初始浓度一半,即 $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ 所需的时间,经常用符号 $t_{1/2}$ 表示半衰期。

根据式(13.3.4)和式(13.3.6),一级和二级反应的半衰期分别为

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \tag{13.4.1}$$

对零级反应,反应全部完成的时间是 $\frac{[A]_0}{k}$,故 $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$。对于速率方程为式(13.3.10)的二级反应,半衰期不常应用。

我们看出,对不同级数的反应,$t_{1/2}$ 的形式不同。一级反应的 $t_{1/2}$ 与初始浓度无关,这意味着初始浓度衰减 1/2、3/4、7/8、… 所需的时间分别是 $t_{1/2}$、$2t_{1/2}$、$3t_{1/2}$、…。二级反应的 $t_{1/2}$ 则与初始浓度呈反比。一般而言,对一 n 级反应,如

$$\frac{1}{\nu_A}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

其半衰期 $t_{1/2}$ 的表示式为

$$t_{1/2}=\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k[\mathrm{A}]_0^{n-1}} \tag{13.4.2}$$

$t_{1/2}$的值可自 $c-t$ 曲线得到,因此,$t_{1/2}$也可以作为判定反应级数的依据。

也有另一种表示法,特别对一级反应,这就是平均寿命表示法。对于一种初始浓度为 a 的反应物,$\frac{a-x}{a}$ 表示时间为 t 时尚未反应的物质浓度占总浓度的分数。也可把 $\frac{a-x}{a}$视为时间为 t 时,一个反应物分子尚未反应的概率,因此,$\frac{a-x}{a}\mathrm{d}t$ 为该分子在 t 至 $t+\mathrm{d}t$ 间隔内尚未反应的概率,故平均寿命(一般用 τ 表示)为

$$\tau=\int_0^{\infty}\frac{a-x}{a}\mathrm{d}t$$

对于一级反应,按式(13.3.4),平均寿命为

$$\tau=\int_0^{\infty}\mathrm{e}^{-kt}\mathrm{d}t=\frac{1}{k} \tag{13.4.3}$$

这个 τ 值正好等于 A 衰减至 $[\mathrm{A}]_0/\mathrm{e}$ 的时间,τ 有时也被称为弛豫时间。

对于零级反应,

$$\tau=\int_0^{a/k}\frac{a-kt}{a}\mathrm{d}t=\frac{a}{2k}$$

τ 与半衰期相同。按照同样方法,不难证明,对于二级反应,$\tau=\infty$。一般而言,我们无法比较不同级数反应的快慢。但是,如果假设零级、一级和二级反应的初始浓度和初始速率相同,则当零级反应全部完成时,一级反应正处于它的平均寿命,而二级反应则刚进行过半。

§13.5 反应级数的测定

对一个化学反应进行动力学实验研究时,先要对反应的计量式给予确认,并且要知道有无副反应、副产物与主产物的比例等,在获得反应的 $c-t$ 数据后,首先要确定反应的级数,继而才能建立速率方程。以下给出确定反应级数的几个主要方法。

1. 积分法(也称尝试法)

将实验测得 $c-t$ 数据直接代入反应速率方程的积分式中,求出速率常数 k 值,若不同时间求出的 k 值相同,则该积分式的级数即为反应的级数。如 k 值不同,则尝试另外的积分式。由于在一般的反应中,相对某一反应物种的级数

不外是简单整数，如零级、一级或二级，有时为简单分数，如 1/2、3/2 级，这样的尝试并不太困难，利用相距足够长的反应时间的相应浓度一般就能作这种尝试。下面以在纯乙醇中乙醇钠和乙基碘化锍的反应为例。

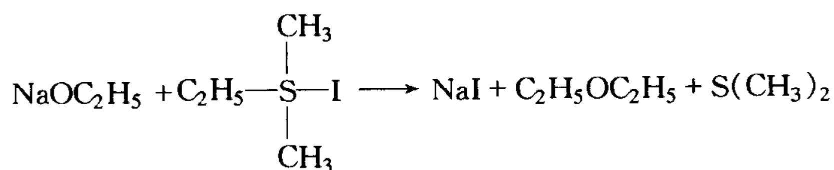


表 13.5.1 为该反应的实验数据。

表 13.5.1 337.15 K 时，乙醇钠与乙基二甲基碘化锍在纯乙醇中反应的动力学数据

t/s	$\frac{10^2[\mathrm{A}]}{\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}}$	$\frac{10^2[\mathrm{B}]}{\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}}$	$\frac{10^3 k}{\mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}}$
0	9.625	4.920	
720	8.578	3.876	3.64
1 200	8.046	3.342	3.68
1 800	7.485	2.783	3.76
2 520	6.985	2.283	3.77
3 060	6.709	2.005	3.73
3 780	6.386	1.682	3.73
∞	4.704	平均值$\langle k \rangle = (3.72 \pm 0.04) \times 10^{-3}\mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}$	

令 A 代表 $NaOC_2H_5$，B 代表 $C_2H_5S(CH_3)_2I$，且反应速率设为

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]^{\alpha}[\mathrm{B}]^{\beta}$$

α 及 β 为待求之级数。表 13.5.2 为按各种积分式算出的 k 值。

表 13.5.2 对不同的速率方程积分式的尝试

t/s	$\alpha=0$, $\beta=0$	$\alpha=1$, $\beta=0$	$\alpha=0$, $\beta=1$	$\alpha=2$, $\beta=0$	$\alpha=0$, $\beta=2$	$\alpha=1$, $\beta=1$
	$\frac{10^5 k}{\mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}}$	$\frac{10^4 k}{\mathrm{s^{-1}}}$	$\frac{10^4 k}{\mathrm{s^{-1}}}$	$\frac{10^3 k}{\mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}}$	$\frac{10^3 k}{\mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}}$	$\frac{10^3 k}{\mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}}$
0	1.454	1.599	3.313	1.764	7.579	3.642
720	1.108	1.143	3.088	1.604	7.357	3.678
1 200	0.935	1.205	3.051	1.550	10.02	3.760
1 800	1.042	0.960	2.751	1.333	10.93	3.773
2 520	0.511	0.747	2.405	1.093	11.11	3.731
3 060	0.449	0.685	2.440	1.042	13.32	3.729

其中级数 α、β 分别用不同的数值进行尝试。从表 13.5.2 可以看出，只有当 $\alpha=1$、$\beta=1$ 时，计算出的 $k_{计}$ 近乎常数。因此，速率方程为

$$r=k[A][B]$$

时，能满意地代表此反应的动力学数据，反应对 A 和 B 而言均为一级。按积分式算出的反应速率常数 k 值，列于表 13.5.1 中的最后一行。

也可以用作图的方法。按照不同的级数特点，把相应的浓度的某种函数对时间作图，以求得一直线。根据式(13.3.1)，如以 $\ln[A]$对 t 作图得一直线，则反应为一级。根据式(13.3.6)，以 $1/[A]$对 t 或以 $\ln([B]_0[A]_t/[A]_0[B]_t)$对 t 作图得一直线，则反应为二级。

以上两种尝试法是经常用的定级数的方法。它的优点是只需要一次实验的数据就能进行尝试，缺点是有时此法不够灵敏。例如，对于实验持续时间不够长、转化率低时得到的 $c-t$ 数据，很可能按一级、二级或三级特征作图都能得到线性关系，很难区分反应究竟是哪一级的。这是因为当转化率低时，无论是一级、二级或三级的转化率均近似地与反应持续时间成比例。要得到特征图形，就要扩展时间范围(一般总要 3 至 5 个半衰期)或取数据至较高转化率。但是在某些情况下，这种数据也可能反映了反应后期的复杂性，致使结果不可靠。

2. 半衰期法

总括前面的讨论，若只有一种反应物或各反应物的初始浓度与相应的计量系数成正比，则可将速率方程转化为与单组分 n 级反应相似的速率方程：

$$-\frac{d[A]}{dt}=k[A]^n$$

根据式(13.4.2)，它的半衰期为

$$t_{1/2}=\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$$

或者写为

$$t_{1/2}\propto\frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

对于一个 n 级反应($n\neq1$)，半衰期 $t_{1/2}$与初始浓度的$(n-1)$次方成反比。如以两个不同的初始浓度$[A]_0$ 及$[A_0]'$作实验，可得两个半衰期 $t_{1/2}$及 $t'_{1/2}$，而且根据上式有

$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}=\left(\frac{[A]'_0}{[A]_0}\right)^{n-1}$$

两端取对数并整理,得到

$$n = 1 + \frac{\lg\left(\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}\right)}{\lg\left(\frac{[A]'_0}{[A]_0}\right)} \tag{13.5.1}$$

反应的半衰期 $t_{1/2}$和 $t'_{1/2}$可自 $c-t$ 曲线求得,因而从式(13.5.1)可求出级数 n。此法并不限于半衰期 $t_{1/2}$,也可取反应物反应了 2/3、3/4 等所需的时间代替半衰期。容易证明,若 θ 为不等于 1 的正分数,则当$[A]/[A]_0=\theta$ 时,令 $a=1-\theta$,则

$$t_a = \frac{\theta^{1-n}-1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}} \qquad (n \neq 1) \tag{13.5.2}$$

而且

$$n = 1 + \frac{\lg\left(\frac{t_a}{t'_a}\right)}{\lg\left(\frac{[A]'_0}{[A]_0}\right)} \tag{13.5.3}$$

半衰期法应用较多,如只有一种反应物,实际上只需要一次 $c-t$ 曲线即初步可得到反应级数。因此,它是一个较简便的方法,但如多于一种反应物而初始浓度又是任意时,此法就变得很复杂。

3. 初速法

如果在一个反应的进程中,反应速率的变化仅只是由于反应物浓度的降低所造成的,以上介绍的测定级数的方法是可行的。但是,在反应进程中有时伴随有逆向反应发生,或有产物的自催化或抑制等现象。这时,利用初始速率和初始浓度定级数可以避免这些在反应后期出现的干扰。初速法的另一个优点是它适用于特别慢的反应,而上述方法对此类反应实际上不能应用。

对于一个 n 级反应,速率方程如下:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$$

如取反应的初速 r_0 和初始浓度$[A]_0$,并对上式两边各取对数,有

$$\ln r_0 = \ln k + n\ln[A]_0$$

对不同的几个$[A]_0$ 测量 r_0[测量法见§13.1 及图 13.1.1],则 $\ln r_0$ 对 $\ln[A]_0$的图形将为直线,其斜率即为反应级数。初速法也适用于有其它反应物存在的情况,只要其它反应物的浓度在反应过程中保持不变。

4. 孤立法

当速率方程中包括不止一种物质,例如

$$r = k[\mathrm{A}]^{\alpha}[\mathrm{B}]^{\beta}[\mathrm{C}]^{\delta}$$

上述测定级数的方法虽然可行,但手续往往很烦。为简化计,除按化学计量比进料,使转化为单组分 n 级反应速率方程外,尚可采用孤立法。该法选择这样的实验条件,即除了使一种物质(如 A)的浓度变化外,其它物质 B 和 C 的浓度均为过量,因而它们的浓度在反应进程中可以看作不变。在这种情况下,用上述几种方法可以求出对 A 的级数 α 。用类似的方法,可以依次求出对于 B 和 C 的级数 β 和 δ。这是在动力学中最常用的一种方法。

从以上的讨论可知,用积分法和半衰期法决定反应级数的同时,还可以求出反应速率常数 k,所以决定 k 值就主要采用这两种方法。

§13.6 反应速率与温度

温度对反应速率的影响早就为人所知,且得到许多经验的规律,范霍夫规则就是其中之一。这个规则告诉我们:温度每升高 10 K,反应速率增加 2~4 倍,更定量的规则是由 Arrhenius 于 1889 年提出的。他从实验证明,速率常数 k 随温度 T 的变化与平衡常数K 随温度 T 变化有类似的规律性,即

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E_{\mathrm{a}}}{RT^2} \tag{13.6.1}$$

式中 R 为摩尔气体常数,E_{a} 有能量因次,称为反应的实验活化能或 Arrhenius 活化能(简称活化能)。

如果在研究的温度范围内,E_{a} 可以认为是与温度无关,积分式(13.6.1)可得

$$\ln k = -\frac{E_{\mathrm{a}}}{RT} + \ln A \tag{13.6.2}$$

式(13.6.2)又可写作

$$k = A\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{a}}}{RT}\right) \tag{13.6.3}$$

式(13.6.3)常被称为 Arrhenius 公式。式中积分常数 A 与温度无关,常被称为指(数)前因子,它与 k 有同样因次,并可以看成是高温时 k 的极限值。常数 E_{a} 及 A 称为反应的动力学参量。在一般化学动力学研究中,当反应级数测定以

后，就要由不同温度的 k 值求 E_a 及 A 值，以表征速率与温度的关系。

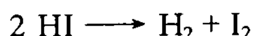
当年，Arrhenius 利用蔗糖水解转化反应解释他所得到的公式的意义。他设想在反应体系中存在着一种不同于一般蔗糖分子的"活化分子"，并认为活化分子是蔗糖分子的异构体，后者才是真正与水发生反应的物种，其浓度随温度升高而显著增加，而反应速率则取决于活化分子的浓度。Arrhenius 还认为，活化分子系由一般分子转化而来，但必须吸收热量 E_a，他把 E_a 叫做活化热或活化能。虽然 Arrhenius 关于蔗糖活化分子是异构体的想法早已被抛弃，但活化能这一概念却被保留下来(虽然其含义有所不同)，并对化学动力学的发展具有重要意义。如今，Arrhenius 公式主要被当做由实验 k 数据外推至其它温度的一个经验公式。

由 Arrhenius 公式不难看出，由于 E_a 位于指数地位，E_a 值不大的改变将大大地影响 k 的值。例如在室温时，E_a 每增加 4 $kJ \cdot mol^{-1}$，将使 k 值降低约 80%；反之，如果两个反应活化能 E_a 不相上下，则指前因子越大的反应，其反应速率也比例地增大。如果一个反应的 E_a 值不是很小的话，k 的值主要决定于 E_a。根据同样的方法，在室温附近(300 K 与 310 K)，当某反应的 E_a 约 50 $kJ \cdot mol^{-1}$ 时，根据式(13.6.3)，可得

$$\frac{k_{310\ K}}{k_{300\ K}} = \exp\left[\frac{50000}{8.314}\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{310}\right)\right] \approx 2$$

由此可见本节开始所讲的 van't Hoff 规则所适用的范围。

动力学参量 E_a 及 A 可以由实验数据求出。因为根据式(13.6.3)，把 $\ln k$（或 $\lg k$）对温度的倒数 $1/T$ 作图，应当得到一条直线；它的斜率是 $-E_a/R$（或 $-E_a/2.303R$），而直线的截距就应该是 $\ln A$（或 $\lg A$）。图 13.6.1 给出气相反应：



$$2\ HI \longrightarrow H_2 + I_2$$

的 $\lg k - 1/T$ 图。可以看到，$\lg k$ 与 $1/T$ 确是线性关系，证明 Arrhenius 公式对此反应是符合的，至少在实验所涉及的温度区间内是如此。依据图 13.6.1 中直线的斜率 $-E_a/2.303R$，得出此反应的实验活化能 $E_a = 104.1\ kJ \cdot mol^{-1}$，从图中直线的截距可以求出此反应的指前因子 $A = 1.5 \times 10^{11} mol^{-1} \cdot$

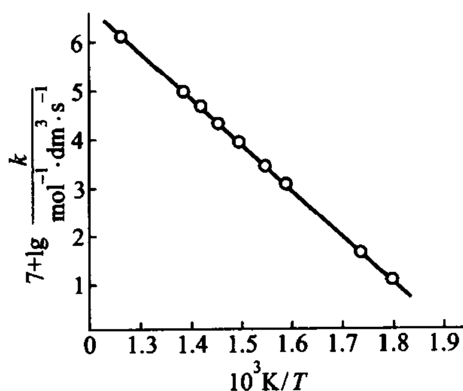


图 13.6.1　$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ 的 Arrhenius 图

$dm^3 \cdot s^{-1}$。因此,此反应的 Arrhenius 公式具有以下的形式:

$$k = 1.5 \times 10^{11} mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1} \times \exp\left[-\frac{104.1 \times 10^3 J \cdot mol^{-1}}{RT}\right]$$

有了 Arrhenius 公式,就可以计算在实验不能达到的温度 T 时的反应速率常数 k 值。

表 13.6.1 给出了一些反应的动力学参量。一般来说,实验活化能在 40~400 $kJ \cdot mol^{-1}$范围之间,E_a小于 40 $kJ \cdot mol^{-1}$的反应已属于快速反应。它们的动力学要用特殊的实验方法来研究。指前因子 A 的值对单分子反应来说,其数量级为 $10^{13} s^{-1}$;对双分子反应,它的数量级为 $10^{11} mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$;对于三分子反应,它的数量级为 10^9 $mol^{-2} \cdot dm^6 \cdot s^{-1}$。但是,不少反应的指前因子 A 的值与上述的数量级可以有很大的偏差。从表 13.6.1 还看出,对三级反应 $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$,按照 Arrhenius 公式求出的实验活化能 E_a 有负值。也就是说,反应速率随温度升高而减慢。另外一些原子复合反应,如 $I + I + M \longrightarrow I_2 + M$,也有类似现象,我们说这些反应的速率有负的温度系数。

表 13.6.1 一些反应的动力学参量

反应	溶剂	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	$\lg(A/mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1})$
$CH_3COOC_2H_5 + NaOH$	水	47.3	7.2
$n-C_5H_{11}Cl + KI$	丙酮	77.0	8.0
$C_2H_5ONa + CH_3I$	乙醇	81.6	11.4
$C_2H_5Br + NaOH$	乙醇	89.5	11.6
$CH_3I + HI \rightarrow CH_4 + I$	气相	139.7	12.2
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	气相	184.1	11.2
$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	气相	165.3	11.2
			$\lg(A/s^{-1})$
$NH_4CNO \rightarrow NH_2CONH_2$	水	97.1	12.6
$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$	气相	103.3	13.7
$CH_3N_2CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$	气相	219.7	13.5
环丙烷 (CH_2—CH_2—CH_2 环) $\rightarrow CH_3CH{=}CH_2$	气相	272.0	12.2
			$\lg(A/mol^{-2} \cdot dm^6 \cdot s^{-1})$
$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	气相	-4.6	3.02
$Br + Br + M \rightarrow Br_2 + M$	气相	0	9.60($M = H_2$)

对于一般的动力学实验误差范围而言,Arrhenius 公式可以认为是满意的。但是对于更准确的实验,特别是液相中的一些反应,Arrhenius 公式就显得不够准确。这时,常用下面三参量的经验公式:

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{13.6.4}$$

或者

$$\ln(k/A) = n\ln T - \frac{E}{RT} \tag{13.6.5}$$

式中，E、A 和 n 都是要由实验确定的常数。由式(13.6.5)可以看出，在这种情况下，$\ln k - 1/T$ 图就不是一条直线(如果 n 值很大)，或者不会是一条很好的直线(如果 n 值不大)，而是一条在低温下向上弯曲的线。由式(13.6.5)还可以看出，此时 $\ln(k/T^n)$ 对 $1/T$ 是直线关系。实际上，如果用校正式(13.6.4)，这就等于说实验活化能 E_a 与温度有关，即

$$E_a = E + nRT \tag{13.6.6}$$

表 13.6.2 给出几个应当用校正式(13.6.4)的反应动力学参数。

表 13.6.2 一些反应的动力学参数

反 应	温度范围/K	$\ln A$	n^*	$\frac{E_a}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
$BrCH_2CO_2^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow S_2O_3CH_2CO_2^{2-} + Br^-$	279～304		6	87.82
$CH_3Br + H_2O \rightarrow CH_3OH + H^+ + Br^-$	290～373	259.4	-34.3	195.48
$CCl_3COOH \rightarrow CH_3Cl_3 + CO_2$	323～373	110.82	-10.7	179.54
α-葡萄糖→β-葡萄糖	273～323	88.88	-10.32	96.48

* 此处 n 为公式 $k = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ 中之 n。

在一般动力学测量 k 值的准确度下，很难区别式(13.6.3)和式(13.6.4)，特别是当 n 值不大时(例如 $n = 0, 1, 2$ 或 $1/2$)。因此，除非实验的准确度高或 n 值较大(见表 13.6.2)，一般仍用 Arrhenius 式。

考虑到活化能 E_a 与温度有关(除非 E_a 很小，一般温度的影响不大)，所以 Arrhenius 活化能 E_a 采取以下定义：

$$E_a \equiv RT^2 \frac{d\ln k}{dT} \equiv -R \frac{d\ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \tag{13.6.7}$$

不管反应是否符合 Arrhenius 公式。

不论 k 是由实验测量或理论计算得出的，只要按式(13.6.7)的定义所得之 E_a，一律称为实验活化能，今后也简称为活化能。

还应当指出，对于一些历程复杂的反应，Arrhenius 公式可能不适用。图 13.6.2 中 $\ln k - 1/T$ 图虽然是直线，但在某一温度出现转折，这说明有两个活化能相差较大的平行反应之间发生了竞争，在转折温度发生了优势的变化。这种现象常发生于烯烃(如丙烯或丁烯)在某些催化剂(如 Bi－Mo 型催化剂)上的催化氧化反应中。

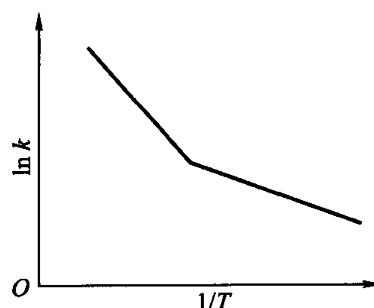


图 13.6.2 平行反应的 Arrhenius 图

一般来说，Arrhenius 型反应的 $k - T$ 曲线如图 13.6.3(a)所示，当温度很高时，指数曲线应该以 $k = A$ 为渐近线。但图 13.6.3(b)指出，某些反应的反应速率随温度的升高而降低。对于这类反应，如果要用 Arrhenius 公式去描述它的动力学数据，则必须承认活化能 E_a 有负值，这在物理意义上是难于接受的。更确切地说，这类反应的速率有负的温度系数。属于这种情况的是为数甚少的气相三级反应，例如 NO 与 O_2 的反应：



$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

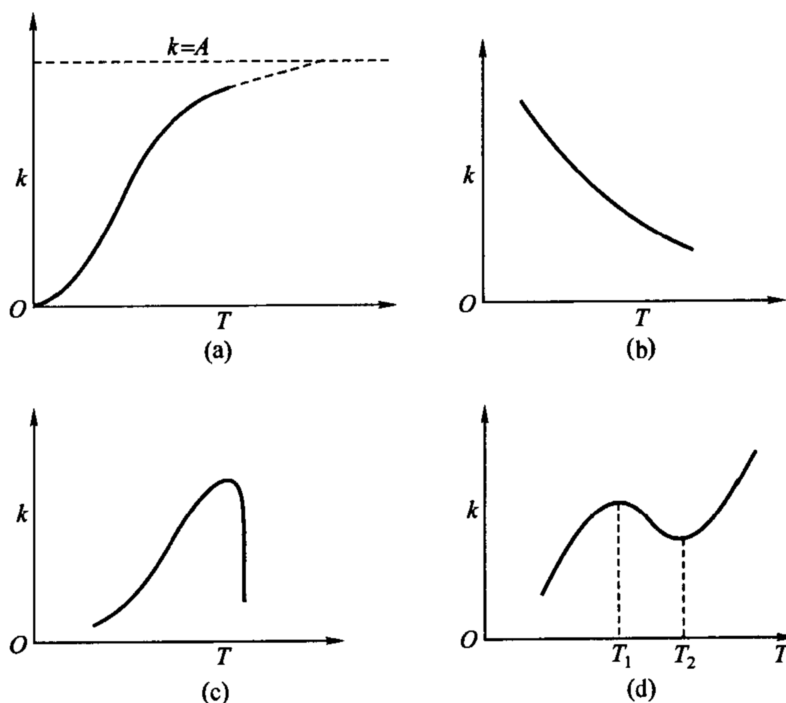


图 13.6.3 速率常数 k 与温度 T 的关系

这一个反应在 183～773 K 的温度范围内，速率常数 k 随温度升高而降低；当温度升高至 773 K 以上时，k 值几乎不随温度而变化。

图 13.6.3(c) 代表某些典型的酶催化反应。当温度高于某一值时，酶催化剂被破坏，反应速率急速下降。图 13.6.3(d) 是某些烃类气相氧化的特征，在温度区间 T_1至 T_2 内出现了“负温度系数区”，其原因尚不十分清楚，可能与某些支化反应被破坏有关。

参考资料及课外阅读资料

1. 陶克毅，臧雅茹．求取反应速度的几种数学方法．化学通报，1985，5:44
2. 林智信．反应级数的唯象性．化学通报，1988，2:34
3. 尹力．与半衰期有关问题的探讨．大学化学，1987，2(5):51
4. Swinebonrne E S. Analysis of Kinetics Data. Thomas Welson ，1971
5. Eberhat J G. A Simplified Intergration Technique for Reaction Rate Laws of Intergal order in Several Substances. J Chem Educ，1995，72(3):193

习　题

1. 在恒温下，许多金属氧化过程满足下列抛物线方程 $y^2=k_1t+k_2$，其中 k_1、k_2 只是温度的函数，当温度一定时都为常数，y 是 t 时刻的氧化膜厚度。请问该氧化膜生长速率是几级反应？并对结果的意义加以说明。[－1]

2. ^{14}C 放射性蜕变的半衰期 $t_{1/2}=5730$ 年，今在一木乃伊中测得 ^{14}C 占 C 的含量只有 72%，试问该样品距今有多少年？[2716 年]

3. 在 373 K，气相反应 $A \longrightarrow 2B+C$ 是一级反应，从纯 A 开始实验，10 min 时测得体系的总压是 23.47 kPa，反应终了时的总压为 36.00 kPa。试由这些数据，(1)计算 A 的始压，(2)计算 100 min 时 A 的压力，(3)求反应速率常数 k，(4)求此反应的半衰期。[(1) 12.00 kPa，(2) 18.04 kPa，(3) 0.065min^{-1}，(4) 10.66 min]

4. 已知每克陨石中含 ^{238}U 6.3×10^{-8}g，^{4}He 为 20.77×10^{-6}cm^3(标准状态下)。^{238}U 的衰变为一级反应，$^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb+8\,{}^{4}He$，由实验测得的半衰期 $t_{1/2}=4.51\times10^9$ 年，试求该陨石的年龄。[2.36×10^9 年]

5. 恒温恒容下，有一气相反应 $2A+2B \longrightarrow L+M$，若其速率方程为 $-\dfrac{1}{2}\dfrac{dp_A}{dt}=kp_A^{\alpha}p_B^{\beta}$，实验测得下列数据：

	$p_{A,0}=p_{B,0}$		$p_{B,0}\gg p_{A,0}$	
$\sum p_{i,0}$/kPa	47.4	32.4	40.0	20.3
$t_{1/2}$/s	84	176	0.137	0.033

请求反应级数 α、β 和反应速率常数 k。[$\alpha=2,\beta=1,k=1.59\times10^{-5}\ \text{kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]

6. 反应 $Co(NH_3)_5F^{2+}+H_2O \xlongequal{} Co(NH_3)_5H_2O^{3+}+F^-$，其速率方程为

$$r=k[Co(NH_3)_5F^{2+}]^a[H^+]^b$$

在一定温度下，不同初始浓度时测得 $t_{1/2}$ 和 $t_{3/4}$ 如下：

$[Co(NH_3)_5F^{2+}]_0$/mol·dm^{-3}	$[H^+]_0$/mol·dm^{-3}	$t_{1/2}$/min	$t_{3/4}$/min
0.100	0.010	60.0	121.0
0.200	0.020	30.5	60.0

求 a、b 及 k 值。[1,1,1.16 mol^{-1}·dm^3·min^{-1}]

7. 请证明一级反应在反应掉初始浓度的 $(2^x-1)/2^x$ 时所需时间为 $t(x)=x\ln2/k$。

8. 化学反应 $A+B \longrightarrow E$ 的速率方程为 $r=-d[A]/dt=k[A][B]$，设体系的某一物理性质 l_i（如分压，吸光度，电导率，……）与各物质浓度成线性关系，且具有加和性。(1)请证明，$[A]/[A]_0=(l_\infty-l_t)/(l_\infty-l_0)$；(2)请导出下列积分速率方程：$\ln\left(1+\frac{[B]_0-[A]_0}{[A]_0}\frac{l_0-l_\infty}{l_t-l_\infty}\right)=\ln\frac{[B]_0}{[A]_0}+([B]_0-[A]_0)kt$，式中角标 0、$t$、$\infty$ 分别表示 $t=0$、t、∞ 时的 l 或浓度，且 $[B]_0>[A]_0$。

9. 溶液反应 $A+B \longrightarrow P$，当 $[A]_0=1.00\times10^{-4}$mol·dm^{-3}，$[B]_0=1.00\times10^{-2}$mol·dm^{-3}，测得不同反应温度时吸光度随时间变化数据如下：

T/K	t/min	0	27	130	∞
298	D_1	1.390	1.030	0.706	0.100
308	D_2	1.460	0.542	0.210	0.110

当 $[A]_0=1.00\times10^{-4}$mol·dm^{-3}，改变 $[B]_0$，在 298 K 时测得 $t_{1/2}$ 数据如下：

$[B]_0$/mol·dm^{-3}	1.00×10^{-2}	2.00×10^{-2}
$t_{1/2}$/min	120	30

若速率方程为 $r=k[A]^\alpha[B]^\beta$，求 α、β、k 及 E_a。

[$\alpha=1,\beta=2,k=200\ \mathrm{mol^{-2}\cdot dm^{6}\cdot min^{-1}},E_a=94.72\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$]

10. 某有机化合物 A,在酸的催化下发生水解反应,在 323 K、pH=5 的溶液中进行反应时,半衰期为 69.3 min,在 pH=4 时,半衰期为 6.93 min,且在不同 pH 时,半衰期均与 A 的初始浓度无关。设反应速率方程为 $r=k[\mathrm{A}]^{\alpha}[\mathrm{H^+}]^{\beta}$,回答:(1) α、β 值,(2) 323 K 时的 k,(3) 323 K 时,pH=3,A 水解 80%所需时间。[(1)1,1;(2) $1.00\times10^{3}\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^{3}\cdot min^{-1}}$;(3) 1.61 min]

11. 气相反应 $2\mathrm{NO}+\mathrm{H_2}=\!=\!=\mathrm{N_2O}+\mathrm{H_2O}$ 能进行完全,且具有速率方程 $r=kp_{\mathrm{NO}}^{\alpha}p_{\mathrm{H_2}}^{\beta}$,实验结果如下:

p_{NO}^0/kPa	80	80	1.3	2.6	80
$p_{\mathrm{N_2}}^0$/kPa	1.3	2.6	80	80	1.3
$t_{1/2}$/s	19.2	19.2	830	415	10
T/K	1093	1093	1093	1093	1113

请求 α、β、E_a。[$\alpha=2,\beta=1,E_a=317\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$]

12. 气相二级反应 $2\mathrm{A}\longrightarrow\mathrm{P}$,当始压为 p_0,且开始没有 B 的情况下,推导反应体系总压 p_{T}与时间关系式,并作 p_{T}/p_0-m 图($m=p_0kt$),求 A 的半衰期与 p_0 的关系。[$p_{\mathrm{T}}/p_0=\left(1+\frac{1}{2}m\right)/(1+m)$,$t_{1/2}=1/p_0k$]

13. 氯甲酸三氯甲酯高温分解反应,$\mathrm{ClCOOCl_3(g)}\longrightarrow2\mathrm{COCl_2(g)}$ 为单向一级反应,在恒温恒容下测量不同时间之总压 p 及 $t=\infty$ 时之 p_{∞},数据如下:

T/K	t/s	p/kPa	p_{∞}/kPa
553	454	2.476	4.008
578	320	2.838	3.554

请计算反应的活化能。[166 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$]

14. 298 K 时,$\mathrm{CO(g)}+\mathrm{Cl_2(g)}\longrightarrow\mathrm{COCl_2(g)}$。

实验Ⅰ:($p_{\mathrm{Cl_2}}^0=400\times10^2\mathrm{Pa}$,$p_{\mathrm{CO}}^0=4\times10^2\mathrm{Pa}$)

t/min	0	34.5	69.0	138	∞
$p_{\mathrm{COCl_2}}$/Pa	0	2.0×10^2	3.0×10^2	3.75×10^2	4.0×10^2

实验Ⅱ:($p_{\mathrm{Cl_2}}^0=1600\times10^2\ \mathrm{Pa}$,$p_{\mathrm{CO}}^0=4\times10^2\ \mathrm{Pa}$)

t/min	0	34.5	69.0	∞
p_{COCl_2}/Pa	0	3.0×10^2	3.75×10^2	4.0×10^2

(1) 若速率方程为 $\frac{dp_{COCl_2}}{dt}=kp_{CO}^{a}p_{Cl_2}^{b}$，求 a、b 值。

(2) 求 k_p(以 Pa 及 s 表示)k_c(以 mol·dm^{-3}及 s 表示)。

[(1) $a=1, b=0.5$;(2) 1.67×10^{-5} Pa·s^{-1},8.31×10^{-1} mol$^{-1/2}$·dm$^{3/2}$·s^{-1}]

15. 化学反应计量方程为 $2A+B \longrightarrow P$，实验证明反应对 A 为二级，对 B 为一级，实验时反应物按化学计量比进料，问：

(1) 据速率方程积分式，提出如何由实验数据求 k 之方法。(产物浓度在 t 时为 x)

(2) 求上述条件下的 $t_{1/2}$。

[(1) 作 $(2a_0x-x^2)/[a_0^2(a_0-x)^2]-t$ 图，由斜率求 k;(2) $t_{1/2}=3/(8ka_0^2)$]

16. 在 298 K 研究反应 $A+2B \longrightarrow 2C+2D$，速率方程为 $r=k[A]^x[B]^y$。

(1) 当 A、B 起始浓度分别为 0.010、0.020 mol·dm^{-3}时，测得如下数据：

t/h	0	90	217
[B]/mol·dm^{-3}	0.020	0.010	0.0050

求反应总级数。

(2) 当 A、B 起始浓度均为 0.020 mol·dm^{-3}时，则其初速度为实验 1 的 1.4 倍，求 x、y。

(3) 求 k 值(单位为 mol·dm^{-3}·s^{-1}表示)。

[(1) 1.5;(2) $x=0.5, y=1$;(3) 0.046 1 mol$^{-1/2}$·dm$^{3/2}$·s^{-1}]

17. 如果以反应物 A 反应至初始浓度 $[A]_0$ 之 3/4 所需时间称为 $t_{1/4}$，当反应级数 $n\neq1$ 时，请导出 $t_{1/2}/t_{1/4}$仅是反应级数 n 之函数，这是一种快捷求反应级数之方法。

[$t_{1/2}/t_{1/4}=(2^{n-1}-1)/[(\frac{4}{3})^{n-1}-1]$]

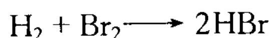
18. 反应 $2A+B \longrightarrow P$ 三级速率方程为 $r=k[A]^2[B]$，请求积分动力学方程：(1) 按化学计量比进料，(2) $[B]_0=[A]_0$。

[(1) $kt=2x([A]_0-x)/\{[A]_0^2([A]_0-2x)^2\}$，(2) $kt=\frac{2x}{[A]_0^2([A]_0-2x)}+\frac{1}{[A]_0^2}\ln\frac{[A]_0-2x}{[A]_0-x}$]

14 元反应和复杂反应

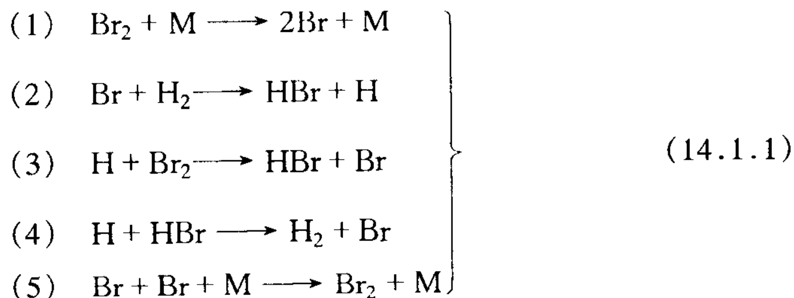
§14.1 元反应和反应分子数

化学反应计量式给出反应的始态及终态的化学组成以及参加反应各物种之间的计量关系(计量系数),但是并不能给出反应是经过什么途径由反应态变为产物态的信息。因此,对化学动力学的目的而言,只知道化学反应计量式是不够的。例如,HBr 气相合成反应,计量反应式是



$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$

但它并不是通过一个氢分子和一个溴分子在一次化学的碰撞中就产生两个 HBr 分子的,而是通过下述一系列反应完成的:



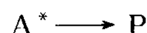
$$\left.\begin{array}{ll} (1) & Br_2 + M \longrightarrow 2Br + M \\ (2) & Br + H_2 \longrightarrow HBr + H \\ (3) & H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br \\ (4) & H + HBr \longrightarrow H_2 + Br \\ (5) & Br + Br + M \longrightarrow Br_2 + M \end{array}\right\} \qquad (14.1.1)$$

Br 的生成对此反应的进行是必要的,Br 和 H 是反应的中间产物,但他们在只表示反应的始态和终态的计量式中并不出现。

由计量式中的反应物种经过一个单一的反应步骤就生成计量式中的产物物种的反应称为元反应。式(14.1.1)中的反应(1)~(5)都是元反应,而反应 $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$ 则是由一系列的元反应组成的,这种反应称为总(包)反应,因为它由许多元反应组成,故为复杂反应。(14.1.1)元反应组合能说明 HBr 如何由

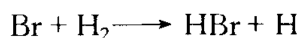
H_2及Br_2生成HBr并能符合HBr生成反应的实验速率方程，所以式(14.1.1)元反应组合称为HBr生成反应的反应机理或机制。

元反应中反应物种的分子数目叫做反应的分子数。对于非元反应，当然不用分子数这个概念。由于许多个分子同时在一次化学行为中碰撞的概率很小，因此，元反应的分子数在气相中不超过三。分子数为一的元反应称做单分子反应，例如一个孤立分子的分解或异构化反应：

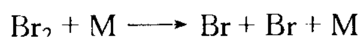


$$A^* \longrightarrow P$$

这里A^*是激发态分子，因为一个孤立的、处于基态的分子不会自动分解。双分子反应是分子数为二的反应，例如



$$Br + H_2 \longrightarrow HBr + H$$



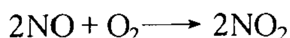
$$Br_2 + M \longrightarrow Br + Br + M$$

M为第三体分子，其作用是借分子碰撞把分解所需要的能量(Br_2的键能)传递给Br_2。这个反应的逆反应(原子复合反应)就是一个典型的三分子反应，溴原子气相复合反应也需要第三体M的存在。

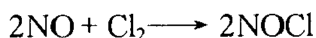


$$Br + Br + M \longrightarrow Br_2 + M$$

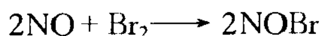
这里，第三体M的作用是取走溴原子复合放出的能量。因为产物溴分子(Br_2)只有一个键，如释出的能量不被取走，则在Br—Br形成后的第一次振动中，Br_2又将分解。三分子反应在气相中极为少见。除了上述原子复合反应外，已知的尚有：



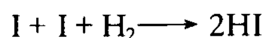
$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$



$$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$$



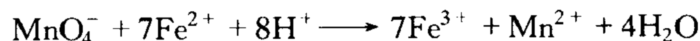
$$2NO + Br_2 \longrightarrow 2NOBr$$



$$I + I + H_2 \longrightarrow 2HI$$

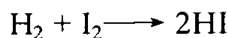
在液相中，由于分子的间距很小，以及溶剂分子的存在，三分子反应比较多。无论是气相或液相中，最常见的是双分子反应。

元反应往往不能从反应计量式直接看出，但下列反应



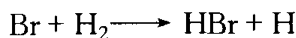
$$MnO_4^- + 7Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow 7Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

肯定不会是元反应。鉴定一个反应是否是元反应，往往要做长期大量的动力学研究工作。一个例子是HI气相合成反应：



这个反应在以前普遍被认为是双分子反应，但在1967年以后，有越来越多的实验和理论根据，认为很可能不是按照双分子碰撞途径一次完成的。

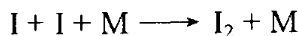
对于复杂反应本身，质量作用定律不适用，只有元反应服从质量作用定律。因此，对元反应



可以立即写出它的速率方程：

$$\frac{d[HBr]}{dt}=k[Br][H_2]$$

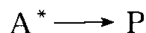
对于三分子反应



其速率方程则为

$$-\frac{1}{2}\frac{d[I]}{dt}=k[I]^2[M]$$

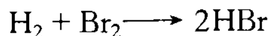
对于单分子反应



反应速率显然只与 A^* 的浓度成比例：

$$-\frac{d[A^*]}{dt}=k[A^*]$$

因此可以看出，元反应的分子数与级数是相同的，单分子反应必为一级，双分子反应必为二级，等等（可是反过来并不一定对）；而且由于分子数与计量系数相同，所以元反应的级数与计量系数也相同。这里必须着重指出，这个结论只适用于元反应。对于非元反应，前已指出，质量作用定律不能应用，速率方程和反应级数与计量系数一般不同，必须由实验测定。例如，对于计量反应：



反应速率方程不是

$$\frac{1}{2}\frac{d[HBr]}{dt}=k[H_2][Br_2]$$

而是在本篇序言中指出的实验结果：

$$\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HBr}]}{\mathrm{d}t}=\frac{A[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{\frac{1}{2}}}{1+B\dfrac{[\mathrm{HBr}]}{[\mathrm{Br_2}]}}$$

虽然绝大多数化学反应并不是元反应,而是由一系列的元反应组成的总(包)反应,而且在非常复杂的反应例如在模拟燃烧反应、大气反应中,体系中可能包括数目很多的元反应,但其中元反应的组合方式却可区别为几种有代表性的类型,研究掌握这几种类型的反应对了解总反应的动力学和反应机理是十分重要和有益的。下面将分别讨论这些典型的组合(机理)。

§14.2 对峙反应

对峙反应也称可逆反应,它是正向和逆向能同时进行的反应过程。

最简单的对峙反应是正逆反应均为一级的反应,如



$$\mathrm{A}\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\mathrm{B} \tag{14.2.1}$$

苯乙烯的顺式和反式的异构化反应就是一例。在反应(14.2.1)开始后的任何瞬间,A 的浓度随时间 t 的净变化是由正向速率 $k_1[\mathrm{A}]$和逆向速率 $k_{-1}[\mathrm{B}]$之差决定的,所以反应在时间 t 时的净速率为

$$r=-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}=k_1[\mathrm{A}]-k_{-1}[\mathrm{B}] \tag{14.2.2}$$

正向反应随 A 的消耗而减慢,逆向反应随 B 的积累而加速,当正逆反应速率相等时,A 和 B 的浓度不再随时间变化,此时反应达到动态平衡:

$$k_1[\mathrm{A}]_\mathrm{e}=k_{-1}[\mathrm{B}]_\mathrm{e}$$

$$\frac{[\mathrm{B}]_\mathrm{e}}{[\mathrm{A}]_\mathrm{e}}=\frac{k_1}{k_{-1}}=K \tag{14.2.3}$$

式中$[\ \ ]_\mathrm{e}$表示平衡浓度,K 为平衡常数。上式指出,对反应(14.2.1)而言,平衡常数 K 是正向和逆向速率常数之比,因而把动力学参量和热力学参量联系起来。它说明,逆(正)向反应速率常数可以通过正(逆)向速率常数和平衡常数求得。

由速率方程(14.2.2)可知,测量[A]和[B]随时间 t 的变化,只能求出 k_1 和 k_{-1}的关系而不能测得其绝对值。如果令起始浓度 $[\mathrm{A}]_0=a$,$[\mathrm{B}]_0=0$,则$[\mathrm{A}]=$

$a-x$,$[B]=x$,x 为 A 的消耗浓度,于是式(14.2.2)变为

$$\frac{dx}{dt}=k_1(a-x)-k_{-1}x$$

$$=k_1a-(k_1+k_{-1})x \tag{14.2.4}$$

当反应达到平衡时,$k_1a=(k_1+k_{-1})x_e$,x_e 为平衡时[B]之浓度,于是式(14.2.4)可写为

$$\frac{dx}{dt}=(k_1+k_{-1})(x_e-x) \tag{14.2.5}$$

积分上式可得

$$\ln\frac{x_e}{x_e-x}=(k_1+k_{-1})t \tag{14.2.6}$$

式(14.2.5)和式(14.2.6)说明,对反应(14.2.1)而言,趋向平衡的过程是一个一级反应,其速率常数为 k_1+k_{-1}。做(14.2.7)的动力学实验只能得到 k_1+k_{-1},再利用关系式(14.2.3)可分别得出 k_1 及 k_{-1}。

由非平衡态趋向平衡态的过程常被称为弛豫过程,这个过程的平均寿命 $\tau\left(x_e-x=\frac{x_e}{e}\right)$等于

$$\tau=\frac{1}{k_1+k_{-1}} \tag{14.2.7}$$

τ 也称为弛豫时间。式(14.2.7)指出,如果有办法测量弛豫时间 τ,也可求得 k_1+k_{-1}。我们将在以后看到此法的应用。

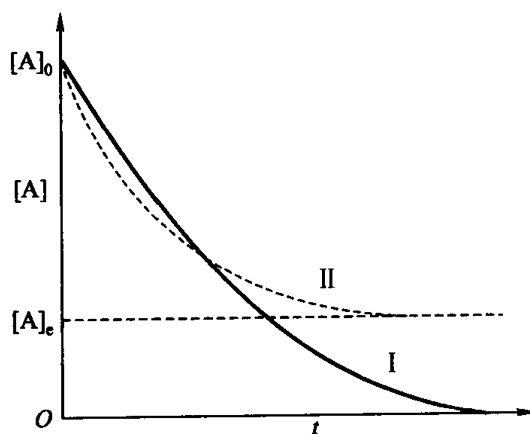


图 14.2.1　反应物 $c-t$ 图

Ⅰ 为单向一级反应;Ⅱ 为对峙一级反应

在反应体系中是否有对峙反应存在可由反应物或生成物的 $c-t$ 图得知。例如,对于反应物 A 在对峙反应中并不是在 $t\to\infty$ 时消耗殆尽(图 14.2.1(Ⅰ)),而是趋向一有限的稳定值$[A]_e$(图 14.2.1(Ⅱ))。

§ 14.3 精细平衡原理

对于单一的一个对峙反应，前面已经看到，动态平衡导致式(14.2.3)，即

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K \tag{14.3.1}$$

对于有多个反应步骤的平衡体系，是否仍能有上述关系？为了回答这个问题，首先考虑一个物质在均相中有三个异构体 A、B 和 C 的假想体系，它们能进行如图 14.3.1(a)互相转变的循环反应：

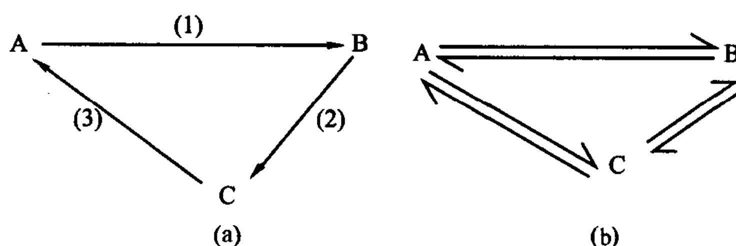
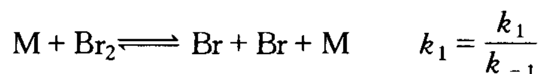


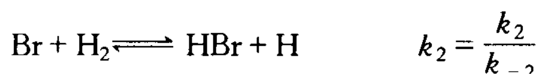
图 14.3.1 循环反应

当(1)、(2) 和(3)步骤的速率相等时，A、B 和 C 的浓度不再随时间而变，于是体系达到一个稳定的单向动态反应循环平衡。这样的平衡并不违背热力学定律。但是，根据精细平衡原理，这样的平衡是不允许的。精细平衡原理认为，“在宏观平衡体系中，每一个分子过程在正向和逆向上进行的速率平均来说是相等的”。因此，上述异构体转变反应在平衡时应该是，每一个转化步骤在正方向和逆方向需各自达到平衡，如图 14.3.1(b)所示。

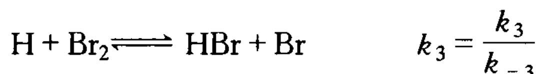
根据精细平衡原理，可以知道多步反应体系平衡时速率常数与平衡常数的关系。以 $H_2 + Br_2 = 2HBr$ 为例，平衡时应有：



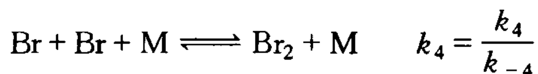
$$M + Br_2 \rightleftharpoons Br + Br + M \qquad k_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$$



$$Br + H_2 \rightleftharpoons HBr + H \qquad k_2 = \frac{k_2}{k_{-2}}$$



$$H + Br_2 \rightleftharpoons HBr + Br \qquad k_3 = \frac{k_3}{k_{-3}}$$



$$Br + Br + M \rightleftharpoons Br_2 + M \qquad k_4 = \frac{k_4}{k_{-4}}$$

反应达到平衡时，每一个元反应步骤的正逆反应须达到平衡，所以总反应的平衡常数 K 为

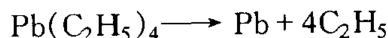
$$K=\frac{k_1k_2k_3k_4}{k_{-1}k_{-2}k_{-3}k_{-4}}$$

一般而言，如有 n 个元反应步骤，则平衡时有

$$K=\prod_i^n k_i/k_{-i}$$

对化学家来说，精细平衡原理似乎是默认的，但它不是来源于热力学的定律，它是微观可逆性原理应用于宏观平衡体系的必然结果。微观可逆性是力学中的原理，它来源于力学（经典的和量子力学的）方程的时间反演对称性。在力学方程中，如果把时间 t 用 $-t$ 代替，则加速度不变，但速度却改变了符号。因此，对力学方程的每一个解，就存在一个完全相同的解，在后者中，所有粒子的速度均反号。这好像一部电影从后往前倒过来放映，片中的一切动作正好是正常放映时的动作的完全逆转。对于化学反应而言，微观可逆性可以表述为："元反应的逆过程必然是元反应，而且逆过程需按原来的途径返回"。

根据微观可逆性原理，下述气相中的反应：



$$Pb(C_2H_5)_4 \longrightarrow Pb+4C_2H_5$$

不能是元反应。

对于有大量分子的宏观体系，在平衡状态下，对分子的各种微观状态平均而言，每一个分子过程的正逆两方向进行的速率相等，这就是精细平衡原理。

由精细平衡原理可以得出的一个结论是，在一非元反应过程中，如果有一个决速步，则它也必然是逆反应的决速步。

由式(14.2.3)可以得到元反应的正逆反应活化能与反应热的关系。把式(14.2.3)取对数并对温度微分，按照实验活化能的定义式(13.6.7)，有

$$E_{a1}-E_{a-1}=\Delta_r H_m \tag{14.3.2}$$

上式常用于求未知的活化能。

§14.4 平行反应

一种或多种反应物能同时进行不同的、但互相独立的反应，这个反应组合称为平行反应。最简单的平行反应为



$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad A \xrightarrow{k_2} C \tag{14.4.1}$$

两个平行反应对反应物 A 均为一级，产物分别是 B 和 C。A 的消失以及 B 和 C 生成的速率方程如下：

$$-\frac{d[A]}{dt}=(k_1+k_2)[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt}=k_1[A]$$

$$\frac{d[C]}{dt}=k_2[A]$$

对以上三式积分，设 $t=0$，$[A]=[A]_0$，$[B]_0=[C]_0=0$，可得

$$[A]=[A]_0e^{-(k_1+k_2)t} \tag{14.4.2}$$

$$[B]=\frac{k_1[A]_0}{k_1+k_2}(1-e^{-(k_1+k_2)t}) \tag{14.4.3}$$

$$[C]=\frac{k_2[A]_0}{k_1+k_2}(1-e^{-(k_1+k_2)t}) \tag{14.4.4}$$

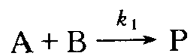
因而可以得到

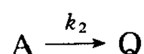
$$\frac{[B]}{[C]}=\frac{k_1}{k_2} \tag{14.4.5}$$

即平行反应的产物浓度（或产量）之比等于二平行反应的速率常数之比。即使反应进行非常快、手边没有测量反应的动力学手段，但产物量之比仍等于速率常数之比。由动力学测量，从式(14.4.2)可得 k_1+k_2，由式(14.4.5)得 k_1/k_2，因此，即可求出 k_1 及 k_2。

当反应进行时间很长，即 $t\to\infty$ 时，A，B 和 C 的浓度分别为：$[A]_\infty=0$，$[B]_\infty=\frac{k_1[A]_0}{k_1+k_2}$，$[C]_\infty=\frac{k_2[A]_0}{k_1+k_2}$。如果令 $(t_{1/2})_A$ 为 A 的半衰期，而令 $[B]=\frac{1}{2}[B]_\infty$，$[C]=\frac{1}{2}[C]_\infty$ 的时间分别为 B 及 C 的“半衰期”$(t_{1/2})_B$ 和 $(t_{1/2})_C$，则有意思的是，尽管 k_1 和 k_2 不同，有时差别很大，但 $(t_{1/2})_A=(t_{1/2})_B=(t_{1/2})_C$，都等于 $\frac{\ln 2}{k_1+k_2}$。

另一常见的平行反应的例子是反应：





其中一个是二级反应，另一个是一级反应，P 和 Q 为产物，速率方程为

$$-\frac{d[A]}{dt}=k_1[A][B]+k_2[A] \tag{14.4.6}$$

$$-\frac{d[B]}{dt}=k_1[A][B]$$

这里我们不去解速率方程，只讨论一个有意思的情况。如果让 B 的初始浓度远大于 A 的初始浓度，即 $[B]_0 \gg [A]_0$，则式(14.4.6)变为一个准一级速率式：

$$-\frac{d[A]}{dt}=[k_1[B]+k_2][A]$$

$$=k'[A] \tag{14.4.7}$$

准一级速率常数 $k'=k_1[B]+k_2$。若改变 [B]，把 k' 对不同[B]作图，则应得到图 14.4.1 中的不过原点的直线，其斜率为 k_1，而其截距则为 k_2。所以，反过来，若预先并不知反应机理而是用孤立法进行动力学研究，把准一级速率常数对[B]作图，如果得到如图 14.4.1 的直线，并确证直线的截距不是由于实验误差产生的，则所研究的反应很可能具有上述反应的机理。即反应物 A 在与 B 反应的同时也在进行一个一级反应，如 A 的溶剂化、异构化或分解反应。

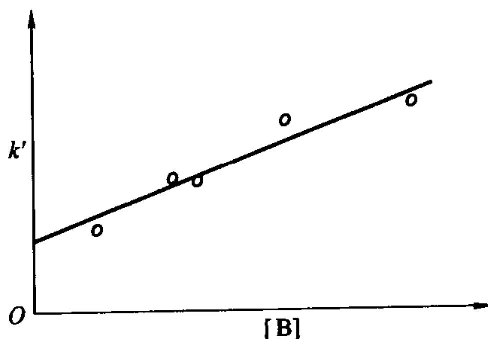
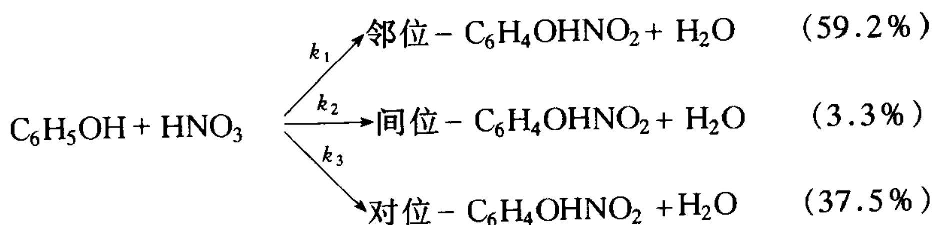


图 14.4.1　k' - [B]图

平行反应还可有其它种类型，如两个二级反应或更多的反应平行进行。一个在有机化学中常见的平行反应是苯酚的硝基化反应：



显然，增加苯酚或硝酸的浓度不能改变三种硝基酚的相对浓度。因此，可采用改变反应温度或添加催化剂的方法来增加或抑制平行反应中某一产物的相对量，也就是提高主产物或抑制副产物。以反应(14.4.1)为例，根据 Arrhenius 公式：

$$\frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{C}]}=\frac{k_1}{k_2}=\exp\left(-\frac{E_1-E_2}{RT}\right)$$

当 $E_2>E_1$ 时，降低温度对提高 $\frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{C}]}$ 值有利，不过，这样做使反应速率降低，不利于提高生产率。如果有一种催化剂能改变 E_2-E_1 的值，即降低 E_1 且使 E_2 提高，于是 $\frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{C}]}$ 可以大幅度提高。

§14.5 连续反应

一个反应的产物作为下一个反应的反应物的一串反应步骤称为连续反应。最简单的连续反应可表示为：



$$\begin{aligned}&\mathrm{A}\xrightarrow{k_1}\mathrm{B}\quad(1)\\&\mathrm{B}\xrightarrow{k_2}\mathrm{C}\quad(2)\end{aligned}\qquad(14.5.1)$$

反应(1)及(2)均为一级反应。B 为中间产物，C 为最终产物。各反应物种的反应速率分别表示如下：

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}=k_1[\mathrm{A}]\qquad(14.5.2)$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t}=k_1[\mathrm{A}]-k_2[\mathrm{B}]\qquad(14.5.3)$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t}=k_2[\mathrm{B}]\qquad(14.5.4)$$

这三个微分方程并不都是独立的，因为若反应起始时只有 A，则 $[\mathrm{A}]=[\mathrm{A}]_0$，$[\mathrm{B}]_0=[\mathrm{C}]_0=0$，在反应任何瞬间，根据物料衡算，必有

$$[\mathrm{A}]_0=[\mathrm{A}]+[\mathrm{B}]+[\mathrm{C}]$$

也就是说，应当有

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t}=0\qquad(14.5.5)$$

因此,只需从式(14.5.2)及式(14.5.3)求出[A]和[B],[C]即可由式(14.5.4)得到。另外,由式(14.5.5)看出,$-\frac{d[A]}{dt}\neq\frac{d[C]}{dt}$,因为有$\frac{d[B]}{dt}$存在。

由式(14.5.2)可得

$$[A]=[A]_0\exp(-k_1t) \tag{14.5.6}$$

代入式(14.5.3),得

$$\frac{d[B]}{dt}=k_1[A]_0\exp(-k_1t)-k_2[B]$$

这是一阶线性微分方程,解之可得

$$[B]=\frac{k_1[A]_0}{k_2-k_1}[\exp(-k_1t)-\exp(-k_2t)] \tag{14.5.7}$$

把[A]和[B]的表示式代入式(14.5.4),可得[C]:

$$[C]=[A]_0\left\{1-\frac{k_2}{k_2-k_1}\exp(-k_1t)+\frac{k_1}{k_2-k_1}\exp(-k_2t)\right\} \tag{14.5.8}$$

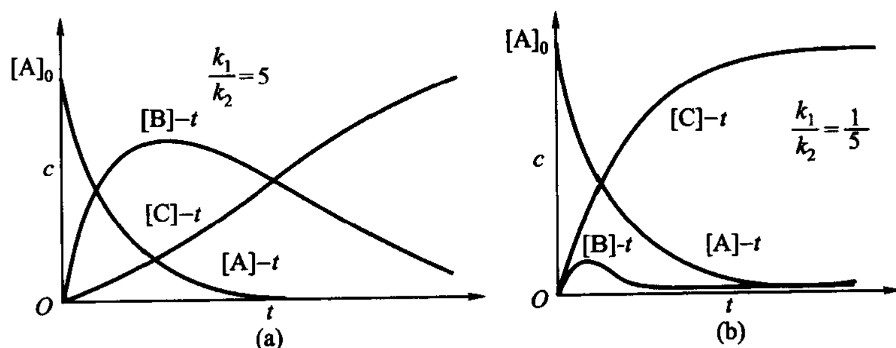


图 14.5.1 k_1/k_2值对连续反应 $c-t$ 曲线的影响

图 14.5.1 给出不同 k_2/k_1值时连续反应(14.5.1)中的 $c-t$ 曲线。可从图看出,反应物 A 的浓度随时间指数地下降,最终产物浓度[C]随时间增加而增加,但其初始为 0。这可以从式(14.5.2)对时间微分而令 $t=0$ 看出,因为 C 不是从反应物 A 产生而是由初始产物 B 产生的。中间产物 B 的浓度随时间的变化是产生 B 的速率和消耗 B 的速率两项的代数和,即式(14.5.3)。因此,在[B]-t 曲线上有一极大值 $[B]_{max}$,产生此极大值的时间 t_{max}可由式(14.5.7)对时间微分得到:

$$t_{\max}=\frac{\ln\dfrac{k_2}{k_1}}{k_2-k_1} \tag{14.5.9}$$

$[B]_{max}$可由式(14.5.7)和式(14.5.9)求出:

$$[B]_{\max}=[A]_0\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}} \tag{14.5.10}$$

由式(14.5.9)和式(14.5.10)可知,t_{max}和$[B]_{max}/[A]_0$都只与k_2/k_1的值有关。由图14.5.1看出,随着k_2/k_1值的增加,t_{max}趋向于$t=0$,而$[B]_{max}$则减小。当$k_2/k_1\approx 200$时的$c-t$图,此时除了反应开始的一段极短时间外,B相对于A和C的浓度已极微小,而$\frac{d[B]}{dt}$也微乎其微了。因为$k_1[A]$和$k_2[B]$两项的值已经相差无几了。

§14.6 稳态近似法

上节讨论的最简单的连续反应(14.5.1)的速率方程式(14.5.2)和式(14.5.3)是可以严格求解的。可是,对于即使像A→B,2B→C这样的反应,要求出A、B及C与时间的准确关系,也要用贝塞尔、哈克尔及诺依曼等特殊函数,至于有许多中间物的复杂的连续反应,如燃烧或大气反应,需从数学上严格求解许多联立的微分方程,从而求出反应过程中出现的各个物种的$c-t$关系,这在高速计算机出现之前是十分困难的,甚至是不可行的。即使有了高速计算机,模拟计算有时也是不经济和费时的。在化学动力学中,很早就介绍了一种近似方法,叫稳态近似法(简称SS近似),用它能够以解代数方程代替解微分方程而简单地求出反应中间物种浓度的近似值。

由上节的图14.5.1可看出,当$k_2/k_1\gg 1$时,t_{max}左移,$[B]_{max}$数值降低,[B]相对于[A]及[C]而言,自反应开始的极短一段时间后(几乎就是t_{max}),就已经是微乎其微,因而[B]随时间的变化幅度也就十分微小了。在此情况下,可以认为B是处于一个近似稳态的过程中,即当$k_2/k_1\gg 1$时,

$$\frac{d[B]}{dt}=k_1[A]-k_2[B]\approx 0 \tag{14.6.1}$$

这就是对中间物种B作的稳态近似。式(14.6.1)并不说明[B]是常数,因为[A]是不断降低的;它只说明近似稳态时,$k_1[A]$与$k_2[B]$非常接近,二者的差值已经是微乎其微了。B的这种状态并非真正的稳态,所以有时称为准稳态。

如果对 B 稳态近似成立($k_2/k_1 \gg 1$)，则式(14.6.1)就是一个代数式，解之得

$$[B]_{SS}=\frac{k_1}{k_2}[A] \tag{14.6.2}$$

$[\ \ ]_{SS}$表示用 SS 近似求出的浓度。如果 SS 近似成立，则根据式(14.5.5)，有

$$-\frac{d[A]}{dt}=\frac{d[C]}{dt}$$

即反应物消耗速率与最终产物产生的速率相等。中间物 B 在过程中瞬即消失，整个体系的行为就像是 A→C 一样。

稳态近似成立对反应(14.5.1)而言要求 $k_2/k_1 \gg 1$。对于许多反应性能非常强的中间物种，如原子、自由基或激发态分子，能符合 SS 近似要求。它们的生成反应活化能较大，而这些物种消失的反应往往不需要活化能，或者只需很小的活化能。在这种情况下，$k_2/k_1 \approx 10^8$还是常见的。因此，在反应过程中如果出现这些活性中间物种 X_i，可以对它们做 SS 近似，

$$\frac{d[X_i]}{dt}=\text{生成 } X_i \text{ 的速率}-\text{消失 } X_i \text{ 的速率}\approx 0 \tag{14.6.3}$$

有多少个高活性中间物，就有多少个这样的代数方程，解这些代数式可以求出$[X_i]_{SS}$来代替$[X_i]$。当然，稳态近似是否能用于某一反应的中间物种，最后要看所得结论是否与实验符合。

酶催化动力学曾因对中间物应用稳态近似而得到长足的发展。举最简单的酶催化反应为例：



$$S+E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SE \tag{14.6.4}$$

$$SE \xrightarrow{k_2} P$$

其中 S 为底物(即反应物)，E 为酶催化剂，SE 为底物与酶形成的中间络合物，P 为产物。这是一个有对峙反应的连续反应，对 SE 做稳态近似：

$$\frac{d[SE]}{dt}=k_1[S][E]-(k_{-1}+k_2)[SE]=0 \tag{14.6.5}$$

得到 SE 的稳态浓度 $[SE]_{SS}$：

$$[SE]_{SS}=\frac{k_1[S][E]}{k_{-1}+k_2} \tag{14.6.6}$$

因此,反应速率为

$$r = k_2[\mathrm{SE}]_{\mathrm{SS}} = \frac{k_1 k_2[\mathrm{S}][\mathrm{E}]}{k_{-1}+k_2} \tag{14.6.7}$$

如果设 $[\mathrm{E}]_0$ 为做实验时加入体系中的酶的浓度,则应当有

$$[\mathrm{E}]_0 = [\mathrm{E}] + [\mathrm{ES}]$$

将式(14.6.6)代入上式,得到

$$[\mathrm{E}] = \frac{[\mathrm{E}]_0}{\left\{1+\dfrac{k_1[\mathrm{S}]}{k_{-1}+k_2}\right\}} \tag{14.6.8}$$

由式(14.6.7)及式(14.5.8),得出

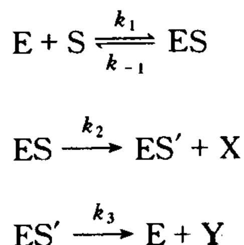
$$r = \frac{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{\dfrac{k_{-1}+k_2}{k_1}+[\mathrm{S}]} = \frac{r_{\mathrm{M}}[\mathrm{S}]}{K_{\mathrm{M}}+[\mathrm{S}]} \tag{14.6.9}$$

这就是著名的 Michaelis - Menten 公式。$K_{\mathrm{M}} = \dfrac{k_{-1}+k_2}{k_1}$ 称为 Michaelis 常数,$r_{\mathrm{M}} = k_2[\mathrm{E}]_0$ 为 $[\mathrm{S}]$ 为无限大时之极限速率。欲求 Michaelis 常数,可对式(14.6.9)两端取倒数,有

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\mathrm{M}}} + \frac{K_{\mathrm{M}}}{r_{\mathrm{M}}}\cdot\frac{1}{[\mathrm{S}]} \tag{14.6.10}$$

将 $\dfrac{1}{r}$ 对 $\dfrac{1}{[\mathrm{S}]}$ 作图可得一直线,其斜率为 $\dfrac{K_{\mathrm{M}}}{r_{\mathrm{M}}}$,截距为 r_{M}。

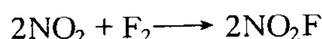
应当注意,如果从实验数据得到式(14.6.9)或式(14.6.10)的关系,这并不说明反应的机理一定是如式(14.6.4)所示的那样。读者可自行用稳态近似证明,对下列反应



仍能得到类似于式(14.6.8)和式(14.6.9)的关系式。这说明,对一个速率方程,往往有不同的反应机理可以解释它。要确认某一机理,必须再进一步用实验和理论深入求证。

§14.7 速控步与平衡假设

在一个连续反应系列中,如果其中存在着一个反应步骤,它的速率最慢,则总反应将受这一最慢反应的控制,总反应的速率就是这最慢反应步骤的速率,这个最慢的反应步骤称为速控步或称为决速步。以下列反应为例:

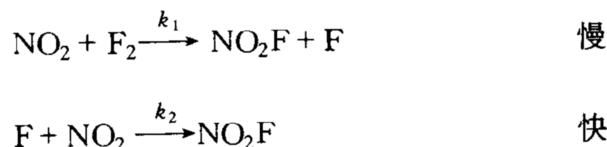


$$2NO_2 + F_2 \longrightarrow 2NO_2F$$

由实验结果得到速率方程为

$$-\frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = k[F_2][NO_2]$$

这个实验结果否定了上述反应是元反应。对此反应而言,一个可能的反应历程是:



$$NO_2 + F_2 \xrightarrow{k_1} NO_2F + F \qquad 慢$$

$$F + NO_2 \xrightarrow{k_2} NO_2F \qquad 快$$

其中,第一步反应是 F_2 与 NO_2 分子间的双分子反应,而第二步则是中间物 F 原子和 NO_2 分子间的双分子反应。可以想到第一步反应的速率要比第二步慢很多,因此,总反应速率应当就是第一步慢反应的速率,所以

$$r = -\frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = k_1[NO_2][F_2]$$

此结果与实验结果相符,其它独立的实验都支持此反应历程。例如,$F + NO_2$ 反应的直接测定证明其速率是非常快的。因此,第一个反应是这个反应的速控步。

在有对峙反应的连续反应中,速控步前面的反应往往可以与速控步的反应物近似达到平衡。在上节所举的 Michaelis - Menten 反应中,常常遇到的情况是 $k_{-1} \gg k_2$。这时,第一步反应的平衡虽有第二步反应的干扰,但仍能近似于维持,而且此时 Michaelis 常数 $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \approx \frac{k_{-1}}{k_1} = K^{-1}$,$K$ 为第一步反应的平衡常数。我们因此可以用平衡时 SE 的浓度代替反应中 SE 的浓度,即

$$[\mathrm{SE}]=K[\mathrm{S}][\mathrm{E}] \tag{14.7.1}$$

这就是对 SE 的平衡假设，条件是 $k_{-1} \gg k_2$，因此

$$\begin{aligned} r &= k_2[\mathrm{SE}] \\ &= k_2 K[\mathrm{S}][\mathrm{E}] \end{aligned}$$

用式(14.5.7)代入上式，仍得到 Michaelis－Menten 式：

$$r=\frac{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{K_\mathrm{M}+[\mathrm{S}]}=\frac{r_\mathrm{M}[\mathrm{S}]}{K_\mathrm{M}+[\mathrm{S}]}$$

在以上的条件下，第一步反应是一个快速的平衡，也称预平衡，而第二步反应为速控步。

我们看到，在稳态近似条件式(14.5.5)中，如果 $k_{-1} \gg k_2$，就得到平衡假设。

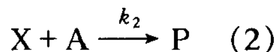
§14.8 可变级数的反应

对于一个元反应，在极大范围内，改变温度、浓度或压力时，它的级数和速率方程是不变的。这也是判断一个反应是否是元反应的一个重要根据。对于非元反应，反应级数可能随反应条件而变更，在某些情况下，甚至没有简单级数。

考虑下面的元反应组合，



$$\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{X}+\mathrm{Q} \quad (1) \tag{14.8.1}$$



$$\mathrm{X}+\mathrm{A} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P} \quad (2)$$



总反应： $2\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{Q}+\mathrm{P}$

如中间物 X 能适用稳态近似，则有

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{X}]}{\mathrm{d}t}=k_1[\mathrm{A}]-\{k_{-1}[\mathrm{Q}]+k_2[\mathrm{A}]\}[\mathrm{X}]=0$$

$$[\mathrm{X}]_\mathrm{SS}=\frac{k_1[\mathrm{A}]}{k_{-1}[\mathrm{Q}]+k_2[\mathrm{A}]}$$

于是反应速率 r 为

$$\begin{aligned} r &= k_2[\mathrm{A}][\mathrm{X}] \\ &= \frac{k_1 k_2[\mathrm{A}]^2}{k_{-1}[\mathrm{Q}]+k_2[\mathrm{A}]} \end{aligned} \tag{14.8.2}$$

上式说明，在一般情况时，反应没有简单级数。现在考虑两个极端条件下的情况。

(1) 若 $k_{-1}[Q] \ll k_2[A]$，则式(14.8.2)变为

$$r = k_1[A]$$

反应为混合二级反应，反应(1) 为速控步，而反应(2)极快，它的速率常数在 r 中不出现。因此，A 的级数 1 比它的计量系数 2 小。

(2) 若 $k_{-1}[Q] \gg k_2[A]$，则有

$$r = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[Q]}$$

反应对 A 而言是二级，与计量系数相同。此时，反应(1)为一快速预平衡，反应(2)是速控步。在速率方程中包括速控步以前的所有步骤的速率常数，速率方程分母中 [Q] 的出现是由于 Q 是预平衡的产物，而且不参加以下的反应。[Q]的增加对平衡移动有负的影响。实际上，情况(2)的结果也可以用平衡假设得到，因为这时[X]可直接由下式求出：

$$[X]_e = K_1 \frac{[A]}{[Q]}$$

$K_1 = \dfrac{k_1}{k_{-1}}$为反应(1)的平衡常数。

O_3 的分解反应是一个实例。总反应是

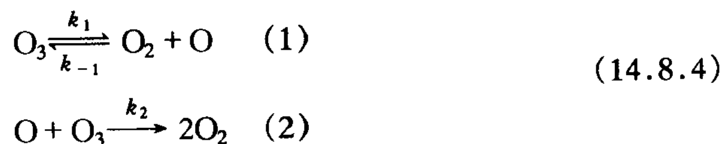


$$2O_3 \longrightarrow 3O_2 \qquad (14.8.3)$$

这个反应的速率在 343～393K 温度区间容易测量，可以在 O_3中或更多的是在 $O_3 + O_2$混合物中进行实验。后者可以自由地改变 O_3 的起始浓度，实验给出在低 $[O_3]$时的速率方程为

$$r = \frac{a[O_3]^2}{b[O_2]}$$

a、b 为只与温度有关的常数。上式指出，式(14.8.3)不可能是一个元反应，如果反应是分步进行如下：



$$\begin{aligned} &O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + O \quad (1) \\ &O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2 \quad (2) \end{aligned} \qquad (14.8.4)$$

对氧原子进行稳态近似并代入反应(2)中求出反应速率方程为

$$r=\frac{k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]+k_2[O_3]} \tag{14.8.5}$$

若是 $k_{-1}[O_2]\gg k_2[O_3]$，式(14.8.5)变为

$$r=\frac{k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O]}$$

这与实验结果一致，而且 $a=k_1k_2, b=k_{-1}$。这个反应的表观速率常数 k_{obs}为

$$k_{obs}=\frac{k_1k_2}{k_{-1}}=k_2K_1$$

式中 $K_1=\frac{k_1}{k_{-1}}$，为反应(1)的平衡常数。根据活化能的定义，

$$E_a=RT^2\frac{d\ln k_{obs}}{dT}=E_2+\Delta H_1$$

E_2为反应(2)的活化能，ΔH_1为反应(1)的焓变。

当 $k_{-1}[O_2]\ll k_2[O_3]$时，即在高浓度 O_3 条件下，由式(14.8.5)可得

$$r=k_1[O_3]$$

但此时在实验上容易发生爆炸。

§14.9　反应历程的推测

透彻地了解反应历程，是化学动力学研究的主要任务之一。一般说来，确定一个反应历程，需要完成以下几项工作。

(1) 参考前人所得的关于反应历程的资料，根据有关化学组成的物质结构知识及总反应速率方程，拟定出各种可能的反应历程方案。

(2) 利用质量作用定律，写出各元反应的速率方程，运用严格的或近似的数学运算(如稳态近似、平衡假设)把方程中不稳定的中间物浓度消除，求得只包含有稳定物质组分的反应动力学方程，与实验结果相对照。

(3) 用实验数据来肯定或否定某种历程存在的可能性，设计进一步的实验来肯定该反应历程的真实性，包括对反应中间物的定性或定量的鉴定等。

显然，要完成这一任务需要进行大量的工作，甚至很长的时间，需要经过实践、认识、再实践这样多次的反复。事实上，要否定一个反应历程相对来说是比较容易的，只要有足够的实验证据就行；但要肯定一个反应历程，却需要考虑和否定尽可能想到的其它可能性。

如何在初步的实验基础上对反应历程进行假设呢？首先，这种假设必须考虑如下因素：

(1) 速率因素。所设反应历程求得的速率方程应与实验结果相一致。

(2) 能量因素。就元反应而言，如果一个组分有两个以上可能的反应通道，则以活化能最低者发生的概率最大。就总反应而言，所设反应历程的表观活化能应与实验活化能相一致。

(3) 结构因素。所设反应历程的中间物或过渡态应与结构化学规律(如分子轨道对称性守恒原理)相符合。

以上诸因素中，最重要的是能量因素。

由于化学动力学的研究中，首先得到的是总反应的速率方程，因而人们总是力图在反应历程与速率方程间找出某种联系，这是基于下面两点设想：

(1) 任何一个总反应是由若干个元反应所构成，总反应的速率方程必然是元反应速率的某种函数关系，它必然会对反应历程的假设提供某种信息。可以认为，“反应级数是探讨反应历程的一个颇有成效的敲门砖”。

(2) 对于以有限速率进行的反应，一般来说，稳态近似与平衡假设是用于处理复杂反应的行之有效的简化的数学方法。

以下即介绍由反应速率方程推测反应历程的若干经验规则，它们在化学动力学的唯象规律和反应历程间架起了一座桥梁。

规则Ⅰ 如果由实验确定的总反应的速率方程为

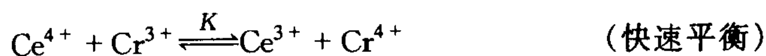
$$r = k\prod_{i=1,2,\cdots}[\mathrm{R}_i]^{n_i}$$

式中，R_i 为总反应计量方程中出现的稳定组分，n_i 为组分 R_i 的反应级数，则反应历程中速控步的反应物元素总组成为 $\sum n_i\mathrm{R}_i$。根据平衡假设，$n_i<0$(负级数)的各组分必出现在速控步前平衡过程的产物一方，而又不直接进入速控步反应中。

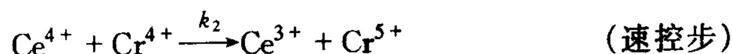
例 1 液相反应 $Cr^{3+} + 3Ce^{4+} \longrightarrow Cr^{6+} + 3Ce^{3+}$

实验速率方程 $r = k[Ce^{4+}]^2[Cr^{3+}][Ce^{3+}]^{-1}$

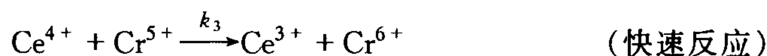
根据规则Ⅰ，该反应历程中速控步的反应物的元素组成应为 $2Ce + 1\times Cr - 1\times Ce = Ce + Cr$，活性中间物的价态可能是 Cr^{4+} 或 Cr^{5+}；又 Ce^{3+} 在速率方程中为负级数，故应在速控步前快速平衡过程的产物一方，而又不参加速控步反应；另外，反应对 Ce^{4+} 为二级，因而 Ce^{4+} 在速控步前最有可能出现在两个元反应中。根据以上分析，可推测反应历程：



$$Ce^{4+} + Cr^{3+} \overset{K}{\rightleftharpoons} Ce^{3+} + Cr^{4+} \qquad \text{(快速平衡)}$$



$$Ce^{4+} + Cr^{4+} \xrightarrow{k_2} Ce^{3+} + Cr^{5+} \qquad \text{(速控步)}$$



$$Ce^{4+} + Cr^{5+} \xrightarrow{k_3} Ce^{3+} + Cr^{6+} \qquad \text{(快速反应)}$$

应用平衡假设,可得

$$r = k_2K[Ce^{4+}]^2[Cr^{3+}][Ce^{3+}]^{-1}$$

与实验速率方程相一致,且知 $k = k_2K$。

根据规则Ⅰ来确定速控步过渡态组成时,必须注意两种情况:

(1) 由于所述反应历程中,溶剂(如水)的反应级数往往出现准级数而在速率方程中没有表现出来,此时可根据合理的需要在速控步反应物中加上或减去若干个溶剂分子。

(2) 速率方程有时为几项之加和,因而可能在同一反应中存在两个以上平行的速控步,或两个以上平行的反应历程。

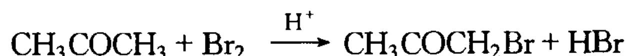
规则Ⅱ 就总反应计量系数与反应级数的关系而言,可以有以下三种情况:

(1) 若反应级数大于3,由于四分子反应不大可能,在气相中三分子反应极少,因而速控步前必有若干步快速平衡反应存在。

(2) 若总反应方程中某反应物的计量系数大于该反应物的反应级数,则速控步后必有该反应物参加的反应存在。

(3) 若某种组分在速率方程中存在,而在计量方程中不存在(即计量系数为零),则该组分一定是催化剂,级数为正即正催化剂,它或为速控步前平衡反应的反应物,或者参加速控步反应,而在随后的快速反应中再生;如级数为负,即是负催化剂,它出现在速控步前平衡反应的产物一方,而在速控步后作为反应物被消耗。

例2 丙酮的溴化反应:



$$CH_3COCH_3 + Br_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2Br + HBr$$

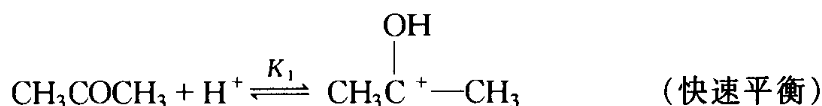
$$r = k[CH_3COCH_3][H^+]$$

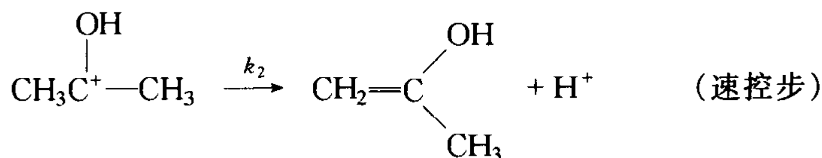
可应用规则Ⅱ来推测反应历程:

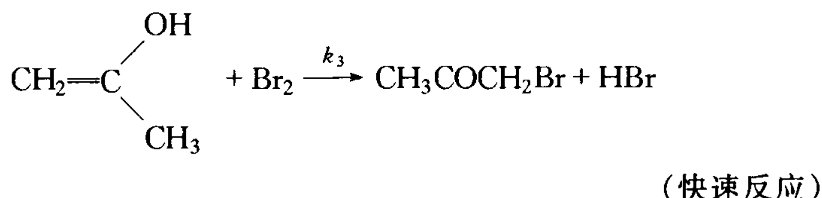
$[H^+]$为正一级,计量系数为零,故 H^+ 是正催化剂,按催化剂的定义,H^+ 在总反应前后其数量不变。今 H^+ 在速控步前被消耗,则必在速控步后有再生 H^+ 之反应。

$[Br_2]$的计量系数为1,反应级数为零,即对反应速率无影响,故应在速控步后参加反应。

根据其它实验事实,丙酮之烯醇化是速控步,因此可推测丙酮溴化的反应历程:


（快速平衡）


（速控步）


（快速反应）

以上历程及实验结果与均相酸碱催化的普遍反应历程是一致的。

实际上，反应速率方程是多种多样的，根据具体情况应灵活应用以上规则。如速率方程中出现分数级次，则反应历程中可能出现反应物的解离。对于无简单级数的速率方程，则可应用§14.8中可变级数的反应的规律简化速率方程，再推测反应历程。根据化学反应的微观可逆性原理和精细平衡原理，正逆反应间也可互相推测反应历程。有关细致的介绍可参阅章后所附有关资料。

化学动力学中速率方程及计量方程是化学反应的宏观表现，利用经验规则推测反应历程，只是探索反应历程整个过程的科学假设阶段，而反应历程的确定必须通过实验作出判断。合理的假设只能指导进一步的实验，而不能代替、更不能超越实验。

在化学动力学的发展中，往往出现这样一些现象：有时一个反应历程解释当时所得的各种实验事实，并认为是正确的，但随着科学的发展，新的实验现象或理论的提出，代之以新的反应历程；有时，一个反应的若干实验现象同时被几个“反应历程”所解释，长期得不到一个公认的比较合理的反应历程。曾经流传的这样一句话：“我们不能证明一个反应历程的成立，只能反证一个反应历程的不成立。”正是反映了化学动力学的以上那种状况。然而，从分子反应动态学理论的发展、分子束等实验技术的应用来看，直接证明反应历程的时代已经来到。可以预见，逐步揭开反应历程之谜一定能实现。

参考资料及课外阅读资料

1. Capellors C, Bielski B H J. Kinetics Systems: Mathematical Description of Chemical Kinetics in Solution, New York: Wiley－Interscience, 1972
2. Parkins R S. Rate Laws for Elementary Chemical Reaction. J Chem Educ, 1974,51:254

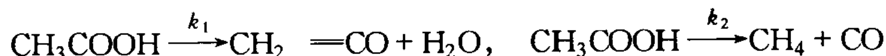
3. Bluestone S, Yan Kin Yi. A Method to Find the Rate Constants in Chemical Kinetics of a Comples Reaction. J Chem Educ, 1995,72(10):884
4. 童汝亭,金世勋．微观可逆性原理和精细平衡．大学化学,1989,4(6):31
5. 徐政久,李作骏．论化学动力学的稳态处理．化学通报,1987,6:47
6. 香雅正．预平衡近似法从属于稳态近似法吗？化学通报,1988,4:57
7. 金玳,张极安．反应速率控制步骤定义的更新．化学通报,1989,10:50
8. 高盘良．非链反应历程的推测．化学通报,1983,12:38

习　题

1. 对于相同级数的平行反应,请证明表观活化能 E_a 与各平行反应活化能 E_i 与速率常数 k_i 的关系为 $E_a=\sum k_iE_i/\sum k_i$。

若某复杂反应,表观速率常数 k_a 与各元反应速率常数 k_i 间存在 $k_a=\prod k_i^{n_i}$ 关系,请证明表观活化能 E_a 上各元反应活化能 E_i 间必存在 $E_a=\sum n_iE_i$。

2. 乙酸高温裂解制乙烯酮,副反应生成甲烷,两反应对乙酸均为一级反应:



$$CH_3COOH \xrightarrow{k_1} CH_2=CO+H_2O,\quad CH_3COOH \xrightarrow{k_2} CH_4+CO$$

已知 1089 K 时,$k_1=4.65\ s^{-1}$,$k_2=3.74\ s^{-1}$,请计算:(1) 99% 乙酸反应需时多少? (2) 1089 K 时,乙烯酮的最高收率 Y_{max} 为多少? 如何提高选择性,为什么? [(1) 0.549 s, (2) 55.4%]

3. 某一反应有两种可能的反应历程:

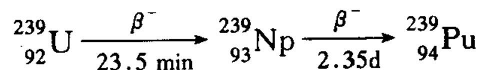
① 反应物直接生成产物:$A \xrightarrow{k_0} P$,$E_a=200\ kJ\cdot mol^{-1}$;

② 分两步进行:$A \underset{E_1}{\xrightarrow{k_1}} C \underset{E_2}{\xrightarrow{k_2}} P$,且已知:$E_1=160\ kJ\cdot mol^{-1}$,$E_2=120\ kJ\cdot mol^{-1}$。

(1) 若忽略指前因子的差别,试问上述两种反应历程中的哪一种可能性更大?

(2) 若直接反应也有可能,试计算在同一体系中两种反应历程的速率比。由上可否说明分步反应的普遍性,以及稳态近似的合理性。

4. 有一放射性衰变反应如下

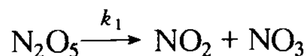


$$^{239}_{92}U \xrightarrow[23.5\ min]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2.35d]{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu$$

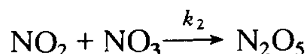
试推导 U、Np 及 Pu 放射性强度与时间 t 的函数表示式,并作 [U]/[U]$_0$、[Np]/[U]$_0$、[Pu]/[U]$_0$ 对时间 t 之曲线(min 为分,d 为日)。[[U]/[U]$_0$=

e^{-k_1t}，$[Np]/[U]_0=\left(\frac{k_1}{k_2-k_1}\right)(e^{-k_1t}-e^{-k_2t})$]。

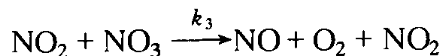
5. N_2O_5分解反应历程如下：



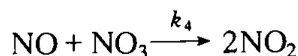
$$N_2O_5 \xrightarrow{k_1} NO_2 + NO_3$$



$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} N_2O_5$$



$$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_3} NO + O_2 + NO_2$$



$$NO + NO_3 \xrightarrow{k_4} 2NO_2$$

(1) 以 NO_3及 NO 为活性中间物，用稳态近似法证明，N_2O_5消失速率对N_2O_5的浓度为一级反应；

(2) 证明实验观测的速率常数 k 可写为 $k=2k_1k_3/(k_2+2k_3)$；

(3) 实验发现，反应 $2Cl_2O+2N_2O_5 \longrightarrow 2NO_3Cl+2NO_2Cl+O_2$的速率常数与 N_2O_5分解反应速率常数在数值上十分接近。请解释这一实验现象。

6. 某物质 A 在有固体催化剂 C 存在时起分解作用，产物为 B。现用符号 X 表示 A 与 C 所形成的活化态，并假定依下列步骤①～③进行，达到稳态后，$d[X]/dt=0$，$d[C]/dt=0$。



$$A + C \xrightarrow{k_1} X \qquad \text{步骤①}$$



$$X \xrightarrow{k_2} C + A \qquad \text{步骤②}$$



$$X \xrightarrow{k_3} C + B \qquad \text{步骤③}$$

(1) 试导出反应速率 $r=-d[A]/dt$ 的一般表示式(不含 X 项)；

(2) 当 $k_2 \gg k_3$或 $k_2 \ll k_3$时，对该一般式进行简化，由此可以得到什么启示？

7. 已知反应 $2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$，其反应速率方程为

$$r=k[NO]^2[O_2]$$

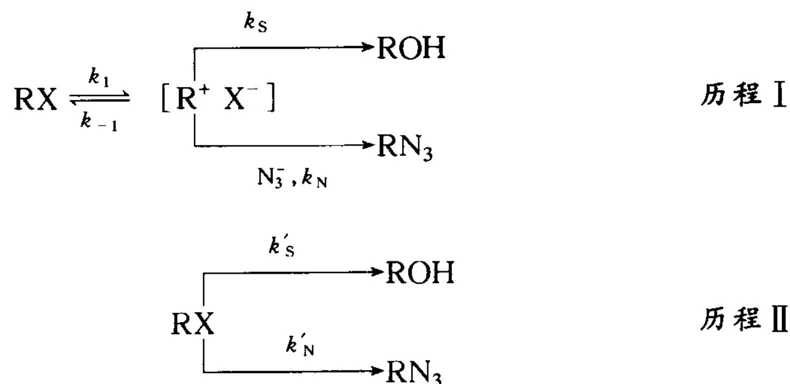
试根据推测反应历程的经验规则，设想几种可能的反应历程，并讨论何者可能性更大？

8. 有反应 $N_2O_5(1)+NO(2) \longrightarrow 3NO_2(3)$，今在 298 K 下进行实验。第一次实验，$p_1^0=133$ Pa，$p_2^0=13.3$ kPa，作 $\lg p_1-t$ 图为一直线，由斜率得 $t_{1/2}=2$ h；第二次实验，$p_1^0=p_2^0=6.67$ kPa，测得下列数据：

$p_{总}$/kPa	13.3	15.3	16.7
t/h	0	1	2

设速率方程为 $r=kp_1^x p_2^y$，请求出 x 及 y 值，并推测可能的反应历程。[$x=1$，$y=0$]

9. 某一有机卤化物，在水－叠氮化物溶液中进行水解，其产物为 ROH 及 RN_3 之混合物。有人提出两种反应历程：



(1) 根据以上可能的反应历程，分别推导准一级反应速率常数的表示式，推导产率比 $[ROH]/[RN_3]$。以上表示式中，除 k 值外可含有 $[N_3^-]$。

(2) 用下述实验数据去区别两种历程之可能性，并求其速率常数及速率常数比。

$[N_3^-]/mol\cdot dm^{-3}$	0.00	0.076	0.145	0.237
$10^4 k_{测}$	2.21	3.02	3.64	4.11
$[RN_3]/[ROH]$	0.00	0.625	1.28	1.95

[历程 I，$k_1=8.85\times10^{-4}s^{-1}$，$k_{-1}/k_S=2.31$，$k_N/k_S=8.22\ mol^{-1}\cdot dm^3$]

10. 有一个涉及一种反应物种(A)的二级反应，此反应的速率常数为

$$k_C=4.0\times10^{10}T^{\frac{1}{2}}\exp\{-145.2\times10^3\ J\cdot mol^{-1}/RT\}\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1},$$

式中 T 为温度。

(1) 如果浓度用 cm^{-3}(数密度)表示，时间用 min(分)表示，写出 k_N 的表示式。

(2) 在 600 K 时，$c_{A,0}$(初始浓度)$=0.10\ mol\cdot dm^{-3}$，求反应的半衰期 $t_{1/2}$(以秒表示)。

(3) 试问 300 K 时，该反应的 Arrhenius 活化能 E_a 为多少？

(4) 若该反应历程为

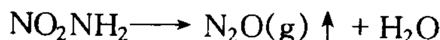


$$A \rightleftharpoons B, B + A \longrightarrow C(\text{决速步}), C \longrightarrow P$$

P 为最终产物，请用稳态近似或平衡假设，求该反应的速率方程，并回答在什么条件下表现为二级反应？

[(1) $k_N = 4.0\times10^{-9}\sqrt{T}\exp(-145.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}/RT)$，(2) 37 s，(3) 146.4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，(4) $k_{-1} \gg k_2[A]$]

11. 硝酰胺 NO_2NH_2 在缓冲介质(水溶液)中缓慢分解：



$$NO_2NH_2 \longrightarrow N_2O(g)\uparrow + H_2O$$

实验测得下列规律：

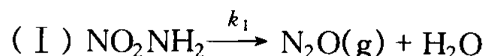
① 恒温下，在溶液上部固定体积中可测定分压 p 来测定反应速率，根据 $p-t$ 曲线拟合得如下方程：

$$\lg\frac{p_\infty}{p_\infty - p} = k't$$

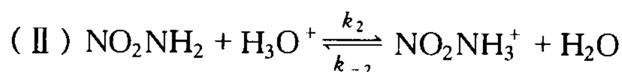
② 改变缓冲介质 pH 值，并求 $t_{1/2}$，据 $\lg(t_{1/2}/\text{s})$ − pH 图得一直线，斜率为 −1，截距为 $\lg(0.693/k)$，解答下列问题：

(1) 根据以上实验，求微分反应速率方程；

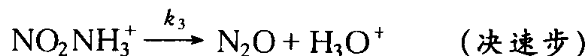
(2) 有人提出如下两种反应历程



$$(\text{I})\ NO_2NH_2 \xrightarrow{k_1} N_2O(g) + H_2O$$



$$(\text{II})\ NO_2NH_2 + H_3O^+ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} NO_2NH_3^+ + H_2O$$



$$NO_2NH_3^+ \xrightarrow{k_3} N_2O + H_3O^+ \qquad (\text{决速步})$$

你认为上述反应历程与实验事实是否相符？为什么？

(3) 请提出你认为比较合理的反应历程，并求与该历程相一致的速率方程，与实验速率方程相对照。

[(1) $r = k[NO_2NH_2]/[H^+]$；(2) 不符合，(Ⅰ)中对$[H^+]$为 0 级，(Ⅱ)中均为一级，与实验不符；(3) 可有多种可能，如 $NO_2NH_2 + OH^- \rightleftharpoons NO_2NH^- + H_2O$，$NO_2NH^- \longrightarrow N_2O + OH^-$]

12. 酶催化反应具有 Michaelis－Menten 机理，今在 25 ℃，测得反应速率为 $1.15\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$，底物 $[S]_0 = 0.110\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$。已知 $K_M = 0.035\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，求最大反应速率。[$1.52\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$]

13. 许多酶催化反应并不如 Michaelis－Menten 机理那样简单，尤其是第二

步也是对峙反应，即 $E+S \underset{k'_a}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} ES \underset{k'_b}{\overset{k_b}{\rightleftharpoons}} P+E$，请推导产物生成速率之表示式，并列出二种极限情况：(1) 底物浓度[S]很大，(2) [S]较小时之 $d[P]/dt$ 表示式。

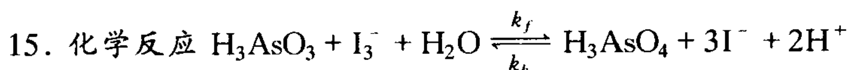
$$\left[d[P]/dt = \frac{k_b\left[[E]_0[S]+\frac{k'_b}{k_a}[E]_0[P]\right]-k'_b[E]_0[P]K_M}{K_M+[S]+\left(\frac{k'_b}{k_a}\right)[P]}\right.\text{；当}[S]\gg K_M\text{和}[S]\gg$$

$$[P], d[P]/dt = k_b[E]_0 ; [S]\rightarrow 0, \frac{d[P]}{dt} = \frac{-k'_a[E]_0[P]}{k_p+[P]}, k_p=(k'_a+k_b)/k'_b\Big]$$

14. 化学反应 $RCl+OH^- \longrightarrow ROH+Cl^-$（R 为叔丁基），动力学实验求得下列速率方程：

$$r = k[RCl]\Big/\left(1+k'\frac{[Cl^-]}{[OH^-]}\right)$$

请结合可变级数的反应处理速率方程的方法推测反应历程。



15. 化学反应 $H_3AsO_3+I_3^-+H_2O \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} H_3AsO_4+3I^-+2H^+$

根据动力学实验得到正、逆反应的速率方程为

$$r_f = k_f[H_3AsO_3][I_3^-][I^-]^{-2}[H^+]^{-1}$$

$$r_b = k_b[H_3AsO_4][H^+][I^-]$$

请推测反应历程，使与正逆反应速率方程相一致。

16. O_3分解反应动力学研究得到如下一些规律：在反应初始阶段，反应速率方程对$[O_3]$为一级，而在反应后期，对$[O_3]$为二级，对$[O_2]$为负二级；且在反应体系中检测到的唯一活性中间物为自由原子 O，请根据以上事实，推测 O_3分解反应历程。

17. 化学反应 $A_2+2B = 2C+2D$，其反应速率方程为 $r=k[A_2]^{1/2}[B]$，请推测反应历程，并解释其合理性。

18. 用核磁共振研究卤化氢(HX)对烯烃的高压加成反应，$A+B\longrightarrow C$，A 表示 HCl，B 表示丙烯，C 表示氯丙烷。

(1) 若对 A 是 m 级、对 B 是 n 级反应，在较短的时间间隔 Δt 内，有如下之关系：

$$[C]/[A] = k[A]^{m-1}[B]^n\Delta t \qquad (1)$$

经一系列实验发现：[C]/[B]与[B]无关，但是当[B]不变时，[C]/[A]与[A]有关。今取 Δt = 100 h，当 p_A取 10 p°、7.5 p°、4.5 p°（p° = 101.3 kPa）时，[C]/[A]之比率从 0 分别上升为 0.05、0.03、0.01。求该加成反应对各反应物

之级数？

(2) 据所得速率方程推测可能的反应历程，并提出需要进行哪些实验来证实。

(3) 实验测得反应表观速率常数在 70 ℃ 时为 19 ℃时之 1/3，根据(2) 中所得反应历程，若平衡过程之 $\Delta_r H_m = -10.5\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，试求算表观活化能 E_a 及速控步之活化能 E_i。

[(1) $\mathrm{d[C]/d}t = k[\mathrm{A}]^3[\mathrm{B}]$，(2) 略，(3) $E_a = -18\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，$E_i = 3\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$]

15 元反应速率理论

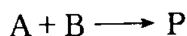
反应速率理论的目的是要建立一个反应过程的模型，然后根据反应物的非动力学性质计算或预测反应的速率或速率常数。

在元反应中，双分子反应最常见，它的反应模型也比较直观。单分子反应有独特的性质，它的速率理论近年来有较大发展和应用。三分子反应在气相中极少见，所以，我们先从双分子反应理论的讨论开始。这里要介绍的是气相双分子碰撞理论和反应速率的过渡态理论。其实，过渡态理论并不只限于应用于双分子反应。

§15.1 气相双分子反应碰撞理论

这是在20世纪初建立的双分子气相反应理论。这个理论把分子看成是硬球，分子之间除碰撞瞬间外无相互作用，两次碰撞之间，分子的运动轨线是直线。这个理论认为，要反应发生，分子必须碰撞，在单位体积和单位时间内，分子的碰撞数目叫碰撞频率，用符号 Z 表示。这个理论还认为，并不是分子的每一次碰撞都能导致反应的发生，否则的话，所有气相双分子反应的速率在常温下将都是非常快的，与实验事实不符合。因而，只有那些在碰撞时能量足够大的分子才能发生反应，这种碰撞称为反应碰撞或有效碰撞。反应碰撞在总的碰撞 Z 中占的分数以 q 表示。显然，反应碰撞数目为 Zq。

现在考虑气相中的反应：



$$A + B \longrightarrow P$$

反应速率 r 为(按 SI 单位)

$$r = -\frac{dN_A}{dt} = Zq \qquad (15.1.1)$$

因为 A 和 B 分子的每一次有效碰撞就有一个 A 分子和一个 B 分子发生了反应。如果 A = B,上式应乘以 2,因为一次有效碰撞有两个 A 分子反应。在动力学理论中,分子的数密度常不是用分子$\cdot m^{-3}$(N)而用分子$\cdot cm^{-3}$(n),此时的反应速率为

$$r = -\frac{dn_A}{dt} = 10^6\ Zq \tag{15.1.2}$$

更常用的浓度单位是摩尔浓度[A]($mol\cdot dm^{-3}$),此时 r 表示为

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = 10^3\ LZq \tag{15.1.3}$$

上两式中 L 为 Avogadro 常数,Z 仍为式(15.1.1)所示,但浓度 N 应换为n 或摩尔浓度。

我们将看到,Z 和 q 都可以从分子运动论得到。

先看 Z 的计算。考虑两个分子的相互运动的一个简化方法是,假定分子 B 是静止的,分子 A 以平均相对速率向 B 趋近,设 A 和 B 的分子数密度分别为 N_A 和 N_B(分子$\cdot m^{-3}$),分子的直径分别为 d_A 和 d_B,考虑一个分子 A 以平均相对速率$\langle u\rangle$与 B 的碰撞。在图 15.1.1 中,以分子 A 为中心,以 $D = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$ 为半径做出的截面 σ 的面积为$\sigma = \pi D^2$,σ 称为碰撞截面。此截面在 1 s 内扫过的体积是 $\sigma\langle u\rangle$,其中有 $\sigma\langle u\rangle N_B$ 个分子 B,这个指定的分子 A 在 1 s 内能与 $\sigma\langle u\rangle N_B$个分子 B 碰撞,但单位体积中有 N_A 个分子 A,所以 A 与 B 在单位体积、单位时间内的碰撞次数,即碰撞频率为

$$Z = \sigma\langle u\rangle N_A N_B \tag{15.1.4}$$

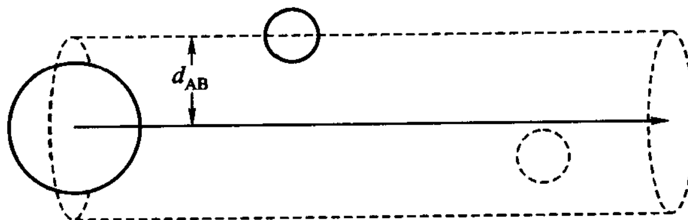


图 15.1.1 单位时间内一个分子扫过的圆柱体空间,中心位于圆柱体内的分子将遭到碰撞

根据气体分子运动论,平均相对速度$\langle u\rangle$的表示式为

$$\langle u\rangle = \left(\frac{8\ RT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{15.1.5}$$

式中 $\mu = \dfrac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ 为折合质量，M_A 和 M_B 为 A 及 B 的摩尔分子质量（$kg \cdot mol^{-1}$）。因此，

$$\begin{aligned} Z &= \sigma \langle u \rangle N_A N_B \\ &= \pi D^2 \left(\frac{8\,RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A N_B \end{aligned} \qquad (15.1.6)$$

今以氧气在 $T = 300$ K、$p = 100$ kPa 下 Z 的计算为例。已知 $M = 32$ $g \cdot mol^{-1}$，$\mu = \dfrac{MM}{M+M} = \dfrac{M}{2}$，$D = 0.36$ nm，$N_A = N_B = 2.41 \times 10^{25} m^{-3}$，代入式(15.1.6)，得

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{2} \times 3.142 \times (0.36 \times 10^{-9})^2 \left[\frac{8 \times 8.314 \times 300 \times 1000}{3.142 \times 16} \right]^{1/2} \\ &\quad \times (2.41 \times 10^{25})^2 m^{-3} \cdot s^{-1} \\ &= 7.44 \times 10^{34} m^{-3} \cdot s^{-1} \end{aligned}$$

一个氧分子与其它氧分子碰撞的频率是 $\pi D^2 \langle u \rangle N$，对氧而言，它等于 $6.18 \times 10^9 s^{-1}$。所以，在两次碰撞之间的平均时间为 1.6×10^{-10}s 或 0.16 ns。

如果我们假设氧分子的每一次碰撞均能发生某种反应，即 $q = 1$，则根据式(15.1.3)，其反应速率将是($q = 1$)：

$$r = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{2Z}{L \times 1000} = 2.47 \times 10^8 \ mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$$

根据质量作用定律，对双分子反应，$r = -\dfrac{1}{2}\dfrac{d[O_2]}{dt} = k[O_2]^2$，故反应的速率常数 $k(T)$ 是

$$k(T) = \frac{-\dfrac{d[O_2]}{dt}}{2[O_2]} = \frac{2.47 \times 10^8}{(0.04)^2} mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1} = 2.7 \times 10^{10} mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$$

许多气相反应在常温常压下的速率比这慢得多。因此，对大多数气相双分子反应，$q \ll 1$。

q 的计算也要借助于 Boltzmann 能量分布定律。首先，要给反应分子在碰撞瞬间能发生反应的一种判据。碰撞理论认为，分子碰撞时的激烈程度决定于碰撞瞬间两个分子的中心联线上的相对平动能 ε_R（不是总相对动能）的大小。对于某一双分子反应，存在一个最小的 ε_R 值 ε_c，只要 $\varepsilon_R > \varepsilon_c$，反应就能发生。$\varepsilon_c$ 或 $L\varepsilon_c = E_c$ 称为反应的阈能。所以，q 代表 $\varepsilon_R > \varepsilon_c$ 的碰撞在总碰撞中占的分数。为了求 q，我们先考虑相对平动能在 ε_R 和 $\varepsilon_R + d\varepsilon_R$ 之间的碰撞相应的分数

$\frac{\mathrm{d}N}{N}$:

$$\frac{\mathrm{d}N}{N}=F(\varepsilon_{\mathrm{R}})\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{R}}$$

式中 $F(\varepsilon_{\mathrm{R}})$为在温度 T 时连心线上相对平动能的分布函数,于是

$$q=\int\frac{\mathrm{d}N}{N}=\int_{\varepsilon_c}^{\infty}F(\varepsilon_{\mathrm{R}})\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{R}} \tag{15.1.7}$$

沿着分子的连心线,能量 ε_{R} 可以随机地分布于两个分子,因而 $F(\varepsilon_{\mathrm{R}})$可以看成是一个二维能量分布函数[1]。按照气体分子运动论中的 Boltzmann 二维能量分布定律,

$$F(\varepsilon_{\mathrm{R}})=\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\exp\left(-\frac{\varepsilon_{\mathrm{R}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$$

将上式代入式(15.1.7),得到 q 的表示式:

$$\begin{aligned}q&=\int_{\varepsilon_c}^{\infty}\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\exp\left(\frac{\varepsilon_{\mathrm{R}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\mathrm{d}\varepsilon_{\mathrm{R}}\\&=\exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\\&=\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)\end{aligned} \tag{15.1.8}$$

因此,q 就是 Boltzmann 因子。在一定温度下,q 随着 E_c 的增加呈指数性衰减。如果设 $E_c=160\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$(这是常遇到的数量级),在 $T=300\ \mathrm{K}$ 时,$q=\exp\left[\frac{160000}{8.314\times300}\right]=1.39\times10^{-28}$。说明在约 10^{26}次分子碰撞中才有一次是反应碰撞。因此,高的阈能将使反应速率变慢。

得到了 Z 及 q 的表示式,对于 $\mathrm{A+B\longrightarrow P}$ 的双分子反应,根据式(15.1.3),它的反应速率的表示式为

$$\begin{aligned}r&=-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}=10^3\,LZq\\&=10^3L\pi D^2\left(\frac{8\,RT}{\pi\mu}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-\frac{E_c}{RT}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]\end{aligned} \tag{15.1.9}$$

[1] 严格的三维碰撞理论也得到与式(15.1.7)同样结果,参见 Fowler B H, Guggenheim E A. Statistical Thermodynamics. 1956, 488~494

但是，根据质量作用定律，对双分子反应 A + B ⟶ P，有

$$r = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

将上式与式(15.1.9)比较，就得出双分子反应在 T 下的速率常数 $k(T)$，

$$k(T) = 10^3 L\pi D^2 \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \mathrm{e}^{-\frac{E_c}{RT}} \tag{15.1.10}$$

应该注意，若 A = B，则反应为 A + A ⟶ P，前面已指出，在计算 Z 时应除以 2，但在计算 r 时应乘以 2，因为每一次碰撞将使两个 A 分子发生反应。

§15.2　阈能和活化能

在式(15.1.10)中，D 一般可自气体的输运过程得到，μ 也可从分子的质量求得，但 E_c 却不能自非动力学的数据获得，这是碰撞理论的重要缺点。E_c 只能自不同温度下的实验 k 值获得。例如，可根据 $\dfrac{k(T_1)}{k(T_2)} = \dfrac{\exp\left(-\dfrac{E_c}{RT_1}\right)}{\exp\left(-\dfrac{E_c}{RT_2}\right)}$ 求得，或者自实验活化能 E_a 得到。把 E_a 的定义式(13.6.7)用于式(15.1.10)，

$$E_a = RT^2 \frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}$$

$$= E_c + \frac{1}{2}RT \tag{15.2.1}$$

对于一般常温下的反应，$\frac{1}{2}RT$ 往往较 E_c 小得多，因此，在估算 E_c 时，可以认为 $E_c \approx E_a$。

E_c 和 E_a 虽然数值相近，但它们的含义本质不同。$E_c = L\varepsilon_c$ 是一个分子水平的物理量，而 E_a 则为一统计平均值。根据 Tolman 的公式：

$$E_a = \langle E^* \rangle - \langle E \rangle \tag{15.2.2}$$

式中 $\langle E \rangle$ 为气体分子的平均动能，$\langle E^* \rangle$ 则为能够发生反应的分子的平均动能，这可以从图 15.2.1 看出。

碰撞理论得到的式(15.1.10)从形式上与 Arrhenius 式相似，但不完全相同。为了比较，把式(15.2.1)中的 E_c 以 E_a 代替，得到

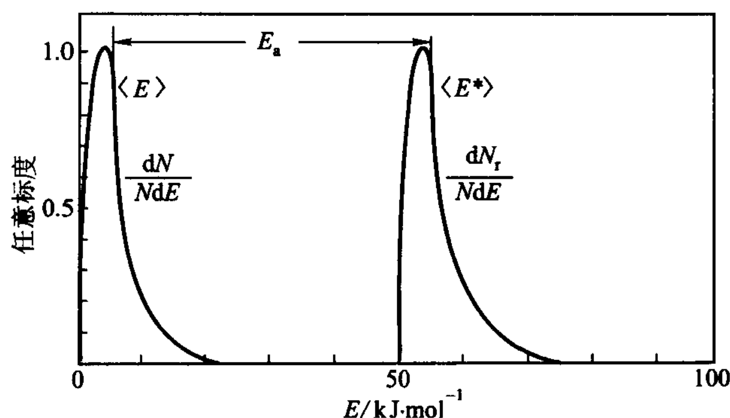


图 15.2.1　$T=300$ K, $E_0=50$ kJ·mol^{-1}, $E_a=51.25$ kJ·mol^{-1}

$$k(T)=10^3L\pi D^2\left(\frac{8RTe}{\pi\mu}\right)^{1/2}e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

式中 e=2.718。与 Arrhenius 式 $k(T)=Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$比较，得到指前因子 A 的表示式：

$$A=10^3L\pi D^2\left(\frac{8RTe}{\pi\mu}\right)^{1/2} \tag{15.2.3}$$

与 Arrhenius 的指前因子不同，这里的 A 与 $T^{1/2}$有关，因此有时把式(15.1.9)写为

$$k(T)=BT^{1/2}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{15.2.4}$$

式中 B 及 E 均为与温度无关的量。由于 E_c 不能从动力学以外的数据获得，所以验证碰撞理论常是由式(15.2.3)计算 A，再与实验的指前因子比较。碰撞理论中 A 在常温(300K)下的数量级可估算如下：设 $D=0.4\times10^{-9}$m, $\mu=40$，则 $A=2\times10^{11}$ mol^{-1}·dm^3·s^{-1}。一般 A 在 $10^{10}\sim10^{11}$ mol^{-1}·dm^3·s^{-1}之间。

碰撞理论的一个胜利是对 Bodenstein① 关于 $2HI \longrightarrow H_2+I_2$ 反应的实验的对照。实验给出在 556 K 的 k 值是 $k=1.75\times10^{-7}$mol^{-1}·dm^3·s^{-1}, $E_c=184.1$ kJ·mol^{-1}，由粘度估算 HI 分子的直径 $D=4.5\times10^{-10}$m, $M_{HI}=128\times10^{-3}$kg·mol^{-1}，根据速率常数定义及式(15.1.9)，

$$k=\frac{1}{2}10^3L\pi D^2\left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

① Bodenstein M.Z Physik Chem, 1899, 29:295

$$=4.15\times10^{-7}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

考虑到碰撞理论的过于简化的假设,这个结果应该认为是满意的。但是对于其它反应,碰撞理论就没有那样幸运。表(15.2.1)给出了一些双分子气相反应实验的 A 值和理论计算值的比较。

表 15.2.1 一些双分子反应的动力学参量

反应	E_a/kJ·mol^{-1}	$10^{-9}A$/mol^{-1}·dm^3·s^{-1}		
		实验值	理论值	P
$NO+O_2\rightarrow NO_2+O$	10.5	0.80	47	1.7×10^{-2}
$NO_2+F_2\rightarrow NO_2F+F$	43.5	1.6	59	2.7×10^{-2}
$NO_2+CO\rightarrow NO+CO_2$	132	12	110	0.11
$F_2+ClO_2\rightarrow FClO_2+F$	36	0.035	47	7.5×10^{-4}
$2NOCl\rightarrow 2NO+Cl_2$	102.5	9.4	59	0.16
$2ClO\rightarrow Cl_2+O_2$	0	0.058	26	2.2×10^{-3}
$H+I_2\rightarrow HI+I$	2	200	1070	0.19
$H+N_2H_4\rightarrow H_2+N_2H_3$	8	0.35	900	3.9×10^{-4}
$H+N_2H_4\rightarrow NH_2+NH_3$	29	10	920	0.011
$H+CCl_4\rightarrow HCl+CCl_3$	16	7	1400	5×10^{-3}
$Br_2+Br\rightarrow 2Br+Br$	138	14	480	0.029
$Cl+CCl_4\rightarrow Cl_2+CCl_3$	84	85	340	0.25
$Cl+H_2\rightarrow HCl+H$	18	12	330	0.036
$COCl+Cl\rightarrow Cl_2+CO$	3.5	400	65	6.15
$K+Br_2\rightarrow KBr+Br$	0	1000	210	4.8

表中的 P 值为

$$P=\frac{A_{\text{实验}}}{A_{\text{理论}}}$$

可以看出,P 值对有些反应接近于1,而对另外一些反应则远小于1,个别反应的 P 值可能大于1。这样,式(15.1.9)就可以写为符合实验值的公式:

$$\begin{aligned}k&=P\sigma\langle u\rangle\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)\\&=P\pi D^2\left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)\end{aligned}\tag{15.2.5}$$

P 小于1主要是由于碰撞理论的第二个缺点,即假定分子为硬球。实际上,有些分子近似于球形,例如 CH_4,而复杂的分子并非球状。因此,即使两个分子在碰撞时能量足够激烈,但接触时的相互取向不对头,也不能形成有效碰撞。$P<1$ 的原因被主要归之为方位取向的不利所致,故称 P 为方位因子。但从式

(15.2.5)看,P 实际上囊括了由于碰撞理论的假设所引致的所有误差,因此对 P 的理论探索并不太成功。一般而言,P 大致有 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ 的数量级。碰撞理论虽然在定量上与实验结果甚至有较大的偏差,但关于分子必需碰撞又必须是有效碰撞才能发生反应这两个假设却反映了双分子化学反应行为的实质。

§15.3　势　能　面

化学反应是分子或原子之间的价电子重排作用,表现为分子之间化学键的断裂和新键的生成。要了解化学作用的动力学实质,例如活化能,必须获得分子间的化学相互作用。

原子间相互作用表现为原子间势能的存在,势能是原子核间距 r 的函数。对于双原子体系,只有一个核间距,故它可以表示在一个平面图上,

$$V = V(r) \tag{15.3.1}$$

图 15.3.1 是一个典型的双原子分子的势能曲线。它是一个键解离的曲线,由 AB 分子的平衡间距 r_e(曲线最低点)向 r 增大方向的一段曲线表示 AB 分子的解离。一般把原子 A 和 B 处于无限远时(孤立原子)的势能取为势能的零点。D_0 称为双原子分子的解离能。

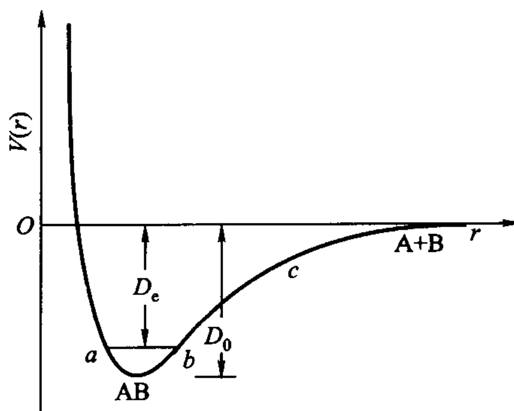


图 15.3.1　双原子分子的 Morse 曲线

一条势能曲线对应于分子的一定的电子态,当电子跃迁至另一电子态时,又有另外一条势能曲线。一般给出的是电子基态的势能曲线。实际上,分子 AB 不会处于曲线的最低点。因为最低的振动量子态(振动基态)也具有一定的振动能——零点能(如图中 ab 所示),D_e 称为分子的平衡解离能,其值可自光谱数据获得,而且

$$D_0 = D_e + \text{零点能}$$

对于 n 个原子的分子,其势能 V 是 $3n-6$(对于线型分子为 $3n-5$)个内坐标的函数,图形表示则为在 $3n-6$ 维空间的一个 $3n-5$(或 $3n-4$)维超面。例如,对三原子分子,$n=3$,则势能 V 是 $3n-6=3$ 维内坐标的函数,$V=V(r_{AB}$,

r_{BC}, r_{CA})，也可以选取另外的一组坐标，$V = V(r_{AB}, r_{BC}, \phi)$，$\phi$ 为 AB 与 BC 键的键角。不管选用哪一组坐标，要想把三原子体系的势能 V 用图形完整地表示出来，必须有四维图，而势能 V 则为此坐标图中的一个三维势能面，这是不可能画出来的。所以为了简化，通常总是把一个内坐标(例如键角 ϕ)固定，这样，

$$V = V(r_{AB}, r_{BC})$$

的图形是三维空间中的一个二维曲面，称为势能面。显然，给定一个 ϕ 的值，就应当有一个相应的势能面。对共线三原子体系，$\phi = \pi$。

图 15.3.2 表示共线三原子体系 A + BC ⟶ AB + C 的势能面。这是一个立体图，如果没有模型看起来很费事。因此经常是把这个势能面投影到以 r_{AB} 和 r_{BC}为坐标的平面上，把势能值相同的各点联系起来成为等势能线。图 15.3.3 示出的就是这样的势能面投影图。因为在文献上经常用的是这种势能面投影图，所以一般也称作势能面。

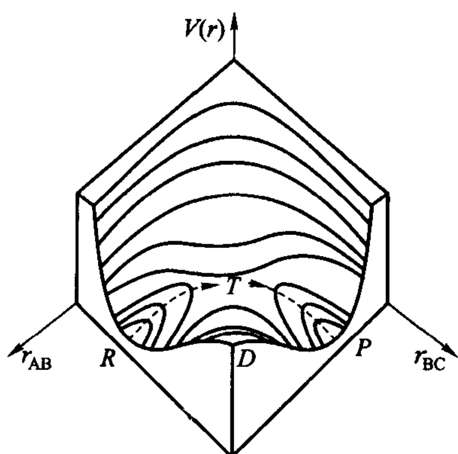


图 15.3.2 三原子体系
A + BC ⟶ AB + C 的势能面

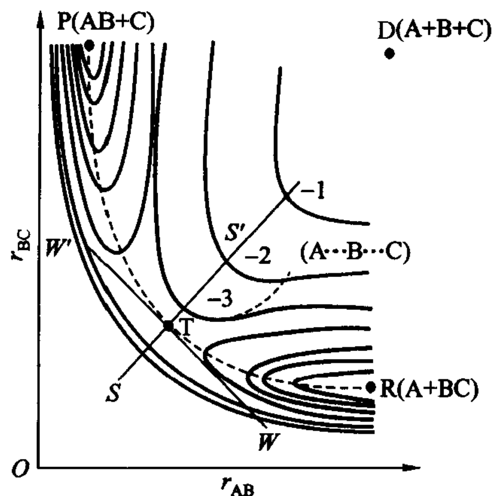
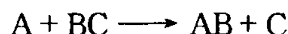


图 15.3.3 三原子体系
A + BC ⟶ AB + C 的势能投影图
(等势能线上的势能值是相对值)

图 15.3.3 中 R 和 P 点分别代表下列三原子反应体系：



$$A + BC \longrightarrow AB + C$$

的反应物 R($r_{AB} = \infty$，$r_{BC} = r_{BC}^0$)和产物 P($r_{AB} = r_{AB}^0$，$r_{BC} = \infty$)，r_{BC}^0和 r_{AB}^0分别为化合物 BC 和 AB 中的平衡原子核间距。D 点代表三个孤立的原子($r_{AB} = r_{BC} = \infty$)。图中任一点代表共线三原子体系的一种构型(即给定的一对 r_{AB}和 r_{BC}值)。我们平常所说的能够分离出来的化学物种，就是指由 R、P、D 点所代表的

构型。这三种构型在势能面上占据特殊位置。在势能面上,R 和 P 是两个深谷,中间隔以一个马鞍形峰。由反应物 R 至产物 P 耗能最少的途径是沿着 RTP 虚线进行反应,这个途径称为反应坐标。把体系的势能对反应坐标作图,得到势能剖面图或称为反应坐标图,如图 15.3.4 所示。从图 15.3.3 中我们看到,在 R 及 P 两个深谷之间,沿着反应坐标存在一个势能高峰(势垒,E_b),反应物必须有足够的能量克服这个势垒才能转变为产物。势能高峰的这个区域对动力学理论具有重要意义。在这一区域,反应体系沿着反应坐标是不稳定的,但在这同一区域,反应体系沿 SS' 方向的运动却具有最小的势能。沿着反应坐标的这个区域称为反应的过渡态,在这个区域中的体系有时被称为活化络合物,在本书中用过渡态代表二者。所以,过渡态既处于势能最高点(沿反应坐标),也处于势能最低点(沿 SS' 方向)。因此,T 点也称鞍点,与马鞍形状相似。E_b 称为反应的势垒。

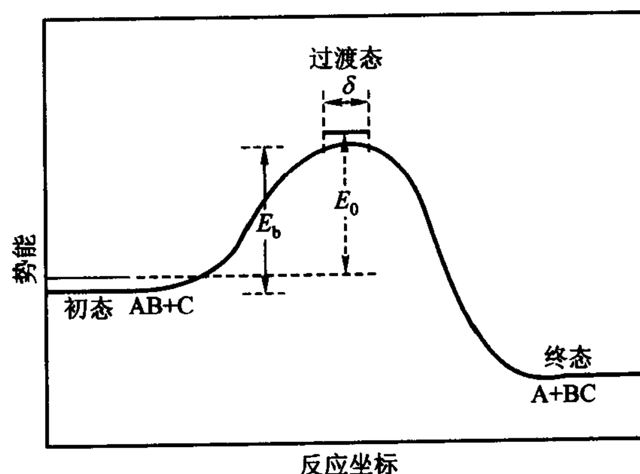


图 15.3.4　在反应势能垒顶部的过渡态

图 15.3.4 有时是对称的。反应物和产物的势能相等,过渡态位于二者中央,如反应 $H + H_2 \longrightarrow H_2 + H$,因为反应物和产物相同。如果 A、B、C 是不相同的原子,势能剖面就不会是对称的,过渡态的位置也就不同。图 15.3.5 和图 15.3.7 给出了两个比较极端的情况,图 15.3.6 和图 15.3.8 分别是二者的剖面图。由图 15.3.6 中可以看到,反应物的势能高于产物的势能,反应是放热的,过渡态的构型与反应物相似。此种势能面被称为吸引型势能面或称为早势垒。在此种过渡态中,A 原子与 B 原子的距离远大于产物中 A、B 的平衡距离。当过渡态越过势垒转变为产物时,释放的能量沿 A 向 B 趋近的方向,从而表现为产物 AB 分子的振动能。在图 15.3.8 中,反应物的势能低于产物的势能,反应是吸热的,反应物必须将能量提高至产物的水平,然后越过势垒。这里过渡态的构型与

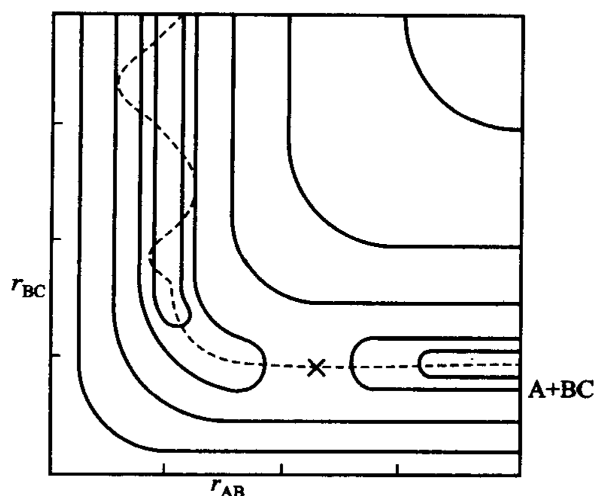


图 15.3.5 吸引型势能面

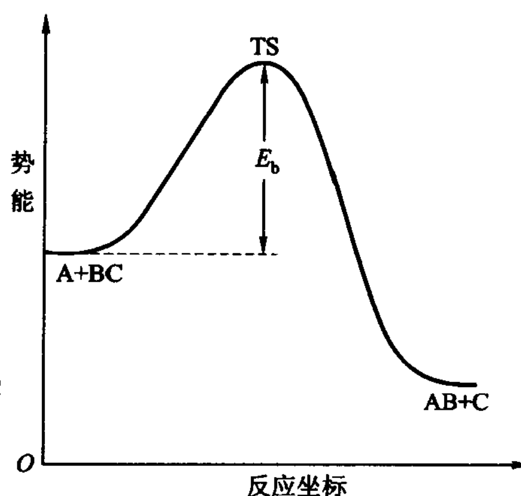


图 15.3.6 吸引型势能面的剖面图

产物相似。此种势能面被称为推斥型势能面或晚势垒。在此种过渡态中，A 原子与 B 原子的距离已接近产物分子 AB 的平衡原子间距。因此，沿 AB 与 C 分离的坐标释放的能量则主要表现为 AB 与 C 之间的相对平动能。

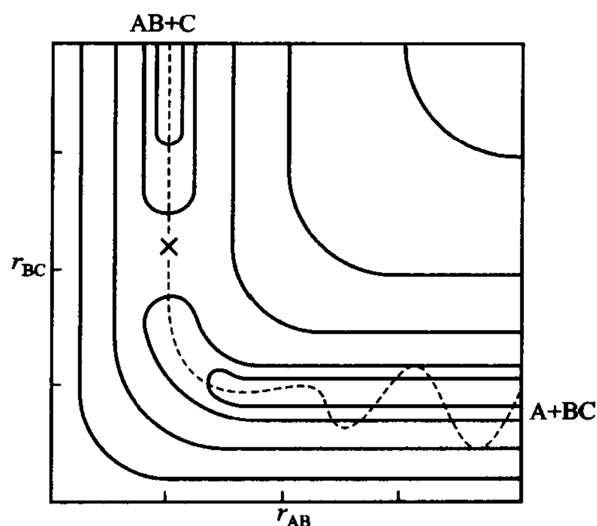


图 15.3.7 推斥型势能面

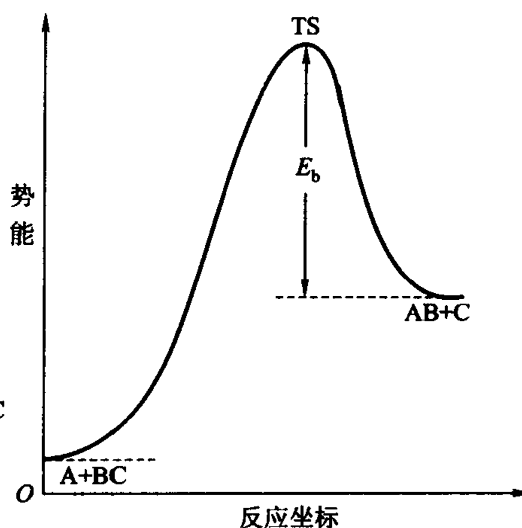


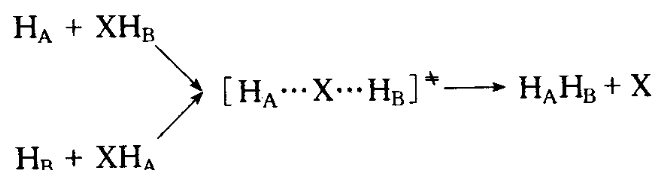
图 15.3.8 推斥型势能面的剖面图

以上的情况和 Hammond① 规则一致。Hammond 认为，对于一个元反应，它的过渡态构型在反应坐标上与高能态(反应物或产物)接近。

应当指出，一个元反应只能有一条反应途径和一个过渡态。例如，对 H +

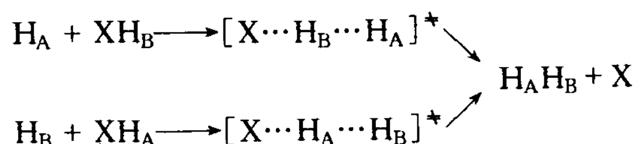
① Hammond G S. J A C S,1955,77:34

$XH \longrightarrow H_2 + X$ 反应，若按下式进行：



$$\begin{matrix} H_A + XH_B \searrow \\ \quad [H_A \cdots X \cdots H_B]^{\neq} \longrightarrow H_AH_B + X \\ H_B + XH_A \nearrow \end{matrix}$$

则有两条途径，同时有同一过渡态，这是不可能的。因而，反应按下式进行：



$$\begin{matrix} H_A + XH_B \longrightarrow [X \cdots H_B \cdots H_A]^{\neq} \searrow \\ \quad H_AH_B + X \\ H_B + XH_A \longrightarrow [X \cdots H_A \cdots H_B]^{\neq} \nearrow \end{matrix}$$

元反应的反应途径和过渡态的这种性质可以用来做为元反应的定义，即“只有一个过渡态的反应是元反应”。对于由元反应组成的复杂反应，例如连续反应，A→B，B→C，其势能剖面图将为图 15.3.9 所示。图中 T_1 及 T_2 分别代表 A→B 及 B→C 的两个过渡态。中间物 B 则处于一个势阱中，它有一个进口过渡态 T_1 和一个出口过渡态 T_2，其稳定程度与阱的深度有关。

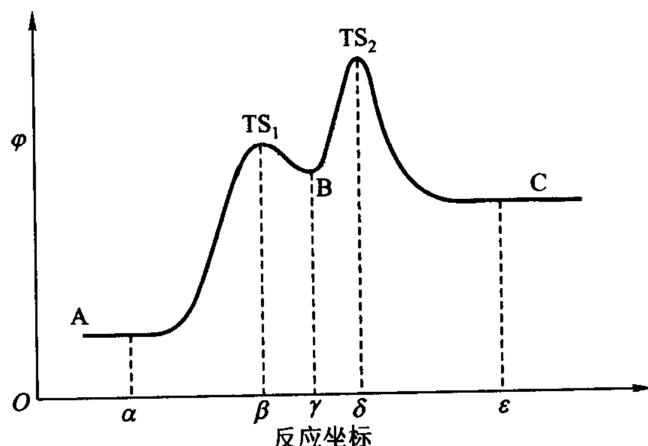


图 15.3.9 连续反应的势能剖面图

§15.4 如何获得势能面

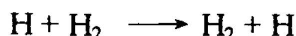
对于一个元反应，如果能获得它的准确的势能面，就能知道它的过渡态构型和势垒，这将给出大量重要的反应动力学信息。因此，如何获得势能面就成为当前化学动力学的重要任务之一。不过，目前尚只能对较简单的元反应得到准确

的势能面。研究最多的是 $H+H_2$ 和 $F+H_2$ 反应。

获得势能面的方法有三种。一种是纯理论方法,第二是半经验的方法,第三是纯经验法。

纯理论方法是通过纯量子力学的计算。为了克服解体系 Schrödinger 方程遇到的数学上的困难,曾做了两个基本的假设。第一个假设称为 Born - Oppenheimer 近似,它认为电子运动和核运动可以分开考虑。这是因为电子的质量与核的质量相差悬殊。因此,可以在不同的固定核间距时分别求出相应的电子波函数和电子能量;而核则在以电子能量为势能的场中运动。第二个假设是在反应过程中电子态不改变。这个假设称为绝热① 假设,这样,反应的全过程就可以在一个势能面上表示出来。一般是在电子基态的势能面上进行讨论,纯理论计算只利用最基本的物理量如电荷,而不利用理论所要解释的物理量如键能等。

大量的计算都针对下面反应:



$$H + H_2 \longrightarrow H_2 + H$$

这个反应可以用测量伯氢 - 仲氢的转变速率来进行实验研究或用氘原子 D 代替 H 来研究(这时有动力学同位素效应,实验较困难)。这些计算始自 1927 年 Heitler 和 London 对 H_2 分子能量 E 的近似量子力学计算,他们得到

$$E = \frac{Q \pm J}{1 \pm S^2} \tag{15.4.1}$$

式中 Q、J 和 S 分别代表库仑积分、交换积分和重叠积分。正号给出低能态(成键),负号给出高能态(反键),因为上述积分有负值。这些积分的值当原子远离时均趋于零。有意思的是,如果忽略重叠积分,式(15.4.1)变为:

$$E = Q \pm J \tag{15.4.2}$$

人们发现,式(15.4.2)给出的 E 值比式(15.4.1)的结果更接近实验值(氢分子的键能),因为没有充足的理由舍弃 S,这种符合只能看成是一种巧合,可能是由于误差对消的结果。

London 根据式(15.4.2),把 3H 体系 $H_AH_BH_C$ 的能量 E 写为

$$E = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} \pm [J_{AB}^2 + J_{BC}^2 + J_{CA}^2 - J_{AB}J_{BC} - J_{BC}J_{CA} - J_{CA}J_{AB}]^{\frac{1}{2}} \tag{15.4.3}$$

式中 Q 和 J 各为当第三个 H 原子远离时,余下的两个 H 原子的库仑积分和交换积分,即式(15.4.2)。London 给出式(15.4.3)时并没有给出证明,后人推导

① 这里,"绝热"的含义与热力学中的绝热过程意义完全不同。

出此式并证明上式只适用于 s 电子。London 公式肯定是近似的，因为它略去了 S 而用式(15.4.2)。很难相信在三原子体系也能遇到那种误差对消的幸运机会。但是，London公式在给出势能面的正确形状方面是很有用的。

更准确的量子力学计算是利用变分法。变分法是求解 Schrödinger 方程

$$H\psi = E\psi \tag{15.4.4}$$

的一种近似方法。因为对于多电子体系，上式不能严格求解。变分法的关键是可以证明，若选一个任意函数 ψ，由下面的积分：

$$\oint \psi^* H\psi \mathrm{d}\tau$$

给出的能值不能比体系的基态能量 E_0 更低，因而可以计算许多积分，得到的最低值接近于真实值 E_0。近 20 余年来，高速电子计算机的迅速发展，给用 ab－inito 分子轨道方法计算势能面提供了条件，不过，至今此种计算还局限于含有少量原子的体系，而且大都只给出在鞍点附近的数据，而不是体系的全部势能面。对 $H+H_2$ 体系，目前计算值已和实验值有相当好的符合。例如，计算出的 $H+H_2$ 反应的理论势垒为(40.46 ± 0.5) $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，而由实验活化能得到的势垒为 40.9 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

半经验方法也是源于量子力学，但它应用了经验的双原子分子的势能公式——Morse 式：

$$V(r) = D_0[\mathrm{e}^{-2a(r-r_0)} - 2^{-a(r-r_0)}] \tag{15.4.5}$$

式中 D_0 为经典解离能，r_0 为分子中的平衡原子间距，a 为一与分子结构特性有关的常数：

$$a = \nu\left[\frac{2\pi^2\mu}{D_0}\right]^{1/2}$$

上式中 ν 为分子的基态振动频率，μ 为折合质量。因为 D_0、r_0 和 a 均能从双原子分子的光谱数据得到，故 Morse 公式给出 $V(r)$ 。显然，由式(15.4.5)可知，当 $r\to\infty$，$V(r)=0$，除非当 r 很小时外，Morse 曲线能给出如图 15.3.1 的解离曲线。

最早的半经验方法是 Eyring 和 Polanyi 利用 London 三原子势能式(15.4.3)，再借用 Morse 式并在一些假设条件下构筑的势能面，称为 LEP(三人名字的字头)势能面。他们在式(15.4.1)中略去 S^2，得到

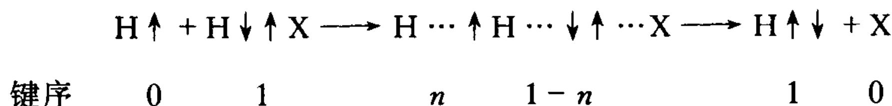
$$E = Q - J$$

然后用 Morse 式计算 E。在仔细研究 H_2 分子的 Q、J、S 各种积分值时，他们发

现，当原子间距小时，特别是小于 8 nm 时，$Q/(J+Q)$几乎是一常数，约为 10%～15%。于是，他们假设，在任何原子间距时，也可以认为$\dfrac{Q}{Q+J}=\rho$为常数，这样就可求出双原子分子的 Q 及 J 值，把如此求出的相应于 A、B、C 三个原子体系中的各个双原子对的 Q 和 J 代入 London 公式，就能计算出三原子的势能值，绘出不同 r_{AB}及 r_{BC}的势能曲线。我国物理化学家孙承谔于 20 世纪 30 年代参与绘制了世界上第一张 $H_A+H_BH_C$ 反应势能面。

在 $H+H_2$ 体系的 LEP 势能面上，位于过渡态区有一个浅的势阱，这意味着有一个不稳定的 H_3 中间物。但是，后来的理论计算和实验都否定了 H_3 中间物存在的可能性。后来，Sato（佐籐）在 LEP 法中考虑了重叠积分 S，并认为 ρ 应和原子间距有关，修正了 LEP 法，绘出的势能面在过渡态区没有势阱出现，这种势能面称为 LEPS 势能面。至今，LEPS 势能面仍在化学动力学研究中有重要意义，特别是对于反应轨线的计算，它需要反应体系的全部势能面。

经验法利用经验公式如 Morse 式或其它经验式，其中有一个或几个调节参量，以与实验数据（如活化能）拟合而得到反应体系的势能。这其中，键能键序法[①]（简称 BEBO 法）是一个有用的方法，特别是对有氢原子转移的共线反应，如



BEBO 法利用 Pauling 的单键键长和键序的经验式：

$$r=r_s-0.26\ln n$$
$$E=E_s n^p$$

式中 r_s 及 E_s 为单键的平衡键距和键能，n 为键序，p 对某一单键是常数。r 和 E 分别为键序为 n 时的键长及键能。BEBO 法认为，反应坐标就是维持键序不变（$\sum n=1$）的那一条途径。以 H + HX 为势能零点，共线三原子体系 HHX 的势能可以写为

$$V(r_{12},r_{23})=E(n)$$
$$=E_{s1}n^p+E_{s2}(1-n)^q-E_{s3}$$

式中 $E_{s1}n^p$ 和 $E_{s2}(1-n)^q$ 分别为三原子体系中 H···H 和 H···X 当键序为 n 的势能，E_{s3}为 $H_1\cdots H_2\cdots X$ 之间的推斥能，因为在三原子体系中，H_1 与 X 的电子

① Johnston H S, Parr C J. J A C S, 1963, 85: 2544

自旋相同,产生斥力。E_{s3}可用反 Morse 函数求出。最后,对 H_3 体系可以得到:

$$V = D_0[1 - n^p - (1 - n)^q + \beta(n - n^2)^\gamma]$$

常数 p 和 q 是从比较单键与稀有气体的键能和键长得出,β 和 γ 可自光谱数据获得。

把 V 对 n 微分,求最大值 V 即为反应的势垒,对应的 n 值即相应于过渡态的键序。对 H_3 体系,$V = 40.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,$p = q = 1.041$,$\beta = 0.118$,$\gamma = 0.504$,$n = 0.5$。BEBO 法只能求出沿 $\sum n = 1$ 的共线系的势垒,因为它只有一个参数 n。但这个方法认为,$\sum n = 1$ 的途径即为反应坐标。

另外,有一些经验的估算元反应活化能 E_a 的公式。例如,对于系列放热的交换反应,如 $A + BC \longrightarrow AB + C$($A$ 是原子或自由基),曾经提出下面的经验式,

$$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 48.1 - 0.25|Q| \tag{15.4.6}$$

对吸热反应,最好先按上式计算放热反应的 E_a,然后再计算吸热的 E_a,这等于说,对吸热反应:

$$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 48.1 + 0.75\ |Q|$$

对于放热的交换反应 $A + BC \longrightarrow AB + C$,另一个更简单的经验式是

$$E_a \approx 0.05\ D_{B-C}$$

D_{B-C}是 B—C 键的键能。这种估算虽然是很近似的,但由于键能数据容易在手册中查到,因此在估算 E_a 的数量级时是很有用的。

由于原子或自由基的复合反应的势垒几乎为零,因此,对于分子分解为原子或自由基的反应,例如 $Cl_2 + M \longrightarrow Cl + Cl + M$,根据微观可逆性原理,

$$E_a \approx D_{Cl-Cl}$$

§15.5 过渡态理论

化学元反应的过渡态理论是利用统计力学方法在势能面的基础上发展起来的,因此 Born - Oppenheimer 近似和绝热假设仍是它的根本假设。

过渡态理论认为,相互碰撞的反应物分子一旦获得过渡态的构型,就发生反应,导致产物生成。对于有势垒(E_b)的反应,处于势垒顶峰附近的、沿反应坐标的一个很小的区域(如图 15.5.1 中所示的 δ),叫做过渡态区,凡处在此区中的构型均称为过渡态,或称为活化络合物,而鞍点的构型则为过渡态的平衡构型。对于没有势垒的反应,例如双原子分子的分解反应,用其它方法定义过渡态。

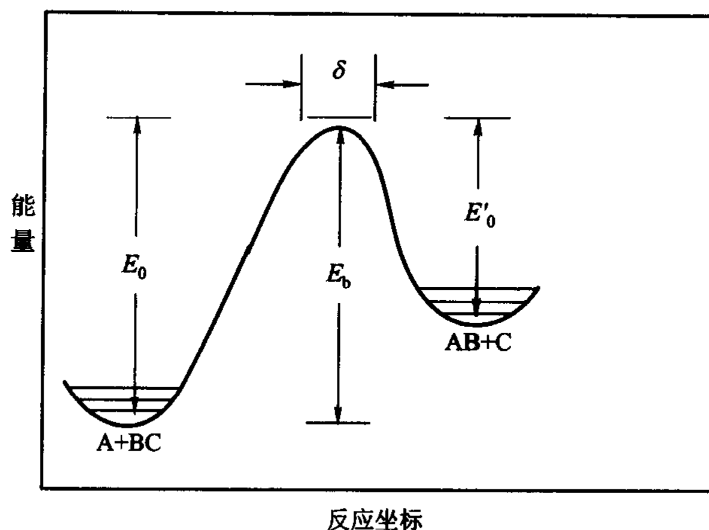


图 15.5.1 势能剖面图

为了计算反应速率,必需知道单位时间和单位体积中从反应物方向沿反应坐标越过过渡态区的分子的数目,也就是过渡态沿反应坐标构型变化的速率。为此,过渡态理论做了一个假设,即所有从反应物方向到达过渡态的分子都发生反应,没有从过渡态折回的分子。也就是说,过渡态对反应而言是一个不折回点。根据微观可逆性原理,在逆反应中,产物分子也必须经历同一个过渡态,而过渡态也是逆反应的不折回点,不同的只是在逆反应的过渡态中,沿反应坐标的变化方向正好与正反应者相反。

设 $\vec{c}^{\ddagger}$ 为在图 15.5.1 中沿反应坐标从左向右运动的过渡态浓度 $\langle u^{\ddagger}\rangle$ 为过渡态沿反应坐标构型变化的平均速率,δ 为过渡态区的长度,则过渡态的平均寿命为 $\dfrac{\delta}{\langle u^{\ddagger}\rangle}$,而 $\dfrac{\langle u^{\ddagger}\rangle}{\delta}$ 则为过渡态分解的频率。根据不折回点假设,反应速率 r 为

$$r=\frac{\langle u^{\ddagger}\rangle}{\delta}\cdot\vec{c}^{\ddagger} \tag{15.5.1}$$

如果考虑的是一个气相双分子反应,如 $A+BC\longrightarrow[ABC]^{\ddagger}\longrightarrow AB+C$,则根据质量作用定律,

$$r=kc_{A}c_{BC}$$

为了应用统计力学原理中配分函数表示,此处 c 为单位体积(m^3)内分子数表示的浓度,即数密度。于是实验速率常数 k 就可表示为

$$k=\frac{\langle u^{\ddagger}\rangle}{\delta}\frac{\vec{c}^{\ddagger}}{c_{A}c_{BC}} \tag{15.5.2}$$

现在的问题是如何计算$\langle u^{\ne}\rangle$和$\vec{c}^{\ne}$，δ在k的最后表示中并不出现。

如果跨越过渡态的平均速率可以用经典力学来处理，则$\langle u^{\ne}\rangle$可按一维Maxwell速率分布计算：

$$\langle u^{\ne}\rangle=\frac{\int_0^{\infty}u\exp\left(-\frac{m^{\ne}u^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)\mathrm{d}u}{\int_0^{\infty}\exp\left(-\frac{m^{\ne}u^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)\mathrm{d}u}=\left(\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{\pi m^{\ne}}\right)^{1/2} \tag{15.5.3}$$

式中积分限为0至∞，表示自左向右方向的跨越过渡态的平均速率。式中$m^{\ne}$为相应于反应坐标的质量，幸运的是，$m^{\ne}$也在k的最终表示式中不出现。

$\vec{c}^{\ne}$的计算如下。当上述双分子反应真正达到化学平衡时，有



$$\mathrm{A+BC \rightleftharpoons [ABC]^{\ne} \rightleftharpoons AB+C}$$

这时，由左向右的过渡态浓度和由右向左的过渡态浓度应当相等，即

$$\vec{c}_{\mathrm{e}}^{\ne}=\overleftarrow{c}_{\mathrm{e}}^{\ne}=\frac{1}{2}c_{\mathrm{e}}^{\ne} \tag{15.5.4}$$

式中$c_{\mathrm{e}}^{\ne}$为平衡时过渡态的总浓度，$\vec{c}_{\mathrm{e}}^{\ne}$及$\overleftarrow{c}_{\mathrm{e}}^{\ne}$分别为平衡时自左向右和自右向左的过渡态浓度。为计算$\vec{c}^{\ne}$，过渡态理论做了一个假设，在产物不存在或非平衡的情况下，自左向右的过渡态浓度仍然等于$\vec{c}_{\mathrm{e}}^{\ne}$，所以有

$$\vec{c}^{\ne}=\vec{c}_{\mathrm{e}}^{\ne}=\frac{1}{2}c_{\mathrm{e}}^{\ne} \tag{15.5.5}$$

这个假设被称为“平衡假设”。平衡假设要求反应物分子服从Boltzmann分布，因为在热力学平衡时，体系服从Boltzmann分布。由于只有进行激烈碰撞的富能分子才能获致过渡态，所以这部分分子将在反应体系中被首先除去，因而破坏了Boltzmann平衡，只有通过分子间的频繁碰撞时的传能过程，才能恢复平衡分布。因此，在反应的速率相对于分子间传能速率而言是很慢时，反应物分子服从Boltzmann分布的假设才得以成立。已经证明，只要$E_{\mathrm{a}}/RT\geqslant 5$，反应物分子的Boltzmann分布是可以成立的。如果反应温度是600 K，则只要活化能$E_{\mathrm{a}}\geqslant 25\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，平衡分布的假设即可成立。这个条件对一般的反应来说是能满足的，但是对于高温的快速反应，如焰反应，E_{a}/RT可能小于5。

把式(15.5.3)和式(15.5.5)代入式(15.5.2)，得到

$$k=\frac{1}{2\sigma}\left(\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{\pi m^{\ne}}\right)^{1/2}\cdot\frac{c_{\mathrm{e}}^{\ne}}{c_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{BC}}}$$

$$= \frac{1}{2\delta}\left(\frac{2k_{\mathrm{B}}T}{\pi m^{\ddagger}}\right)^{1/2} \cdot K_{N/V}^{\ddagger} \tag{15.5.6}$$

式中 $K_{N/V}^{\ddagger} = \dfrac{c_{\mathrm{e}}^{\ddagger}}{c_{\mathrm{A}}c_{\mathrm{BC}}}$为过渡态与反应物之间的平衡常数。$K^{\ddagger}$ 与一般的平衡常数不同,因为过渡态沿反应坐标是不稳定的。根据统计力学的原理 $K^{\ddagger}$ 可表示为

$$K_{N/V}^{\ddagger} = \frac{q_{\mathrm{ABC}}^{\ddagger}}{q_{\mathrm{A}}q_{\mathrm{BC}}}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \tag{15.5.7}$$

式中 $q_{\mathrm{ABC}}^{\ddagger}$、$q_{\mathrm{A}}$ 和 q_{BC}分别为过渡态、A 和 BC 的单位体积分子配分函数,E_0 是过渡态与反应物的零点能的差值(见图 15.5.1),E_0 也称为在绝对零度时的活化能,它是由反应物生成过渡态所需要的最小能量,与 SCT 中的阈能 E_{c} 相对应。在图 15.5.1 中,势垒 E_{b} 与 E_0 的关系为

$$E_{\mathrm{b}} = E_0 + L\varepsilon_0^{\ddagger} - (L\varepsilon_{\mathrm{A}}^0 + L\varepsilon_{\mathrm{BC}}^0)$$

ε_0 为零点能。

过渡态理论认为,过渡态沿反应坐标的能量 $E_{\mathrm{c}}^{\ast}$ 和过渡态的其它内部自由度的能量 $E^{\ddagger}$ 是相互独立的,即

$$E^{\ddagger} = E^{\ast} + E_{\mathrm{c}}^{\ast}$$

所以

$$q_{\mathrm{ABC}}^{\ddagger} = q_{\mathrm{ABC}}^{\ast} f^{\ast} \tag{15.5.8}$$

而且认为,如果 δ 足够小,则在过渡态区内势能近似地为常数,因此,沿反应坐标的运动(即过渡态中核的相对运动)可视为一维粒子的自由平动,故

$$f^{\ast} = \frac{(2\pi m^{\ast}k_{\mathrm{B}}T)^{1/2}}{h} \cdot \delta \tag{15.5.9}$$

将式(15.5.7)、式(15.5.8)及式(15.5.9)代入式(15.5.6),我们得到

$$k = L\,\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\frac{q^{\ast}}{q_{\mathrm{A}}q_{\mathrm{BC}}}\exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) \tag{15.5.10}$$

k 的单位是 $\mathrm{mol^{-1}\cdot m^3\cdot s^{-1}}$,式(15.5.10)即为过渡态理论的速率常数公式。其中,$q^{\ast}$为已除去过渡态沿反应坐标的配分函数,是和稳定分子的配分函数相似的分子配分函数。

对于上面列举的共线双原子交换反应 $\mathrm{A + BC \longrightarrow [ABC^{\ddagger}] \longrightarrow AB + C}$,A 为原子,故

$$q_{\mathrm{A}}=\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3/2}$$

BC为双原子分子，因此

$$q_{\mathrm{BC}}=\left(\frac{2\pi m_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{8\pi^2 I_{\mathrm{BC}}k_{\mathrm{B}}T}{\sigma h^2}\right)\frac{1}{(1-\mathrm{e}^{-h\nu_{\mathrm{B}}/k_{\mathrm{B}}T})}$$

对于稳定正常的共线三原子分子，其振动自由度为 $3n-5=4$。

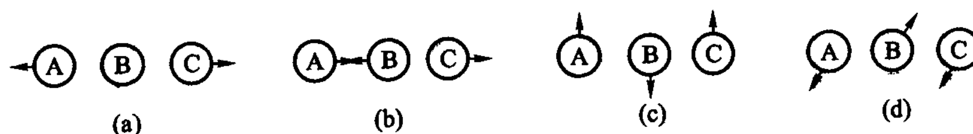


图 15.5.2　三原子体系振动方式

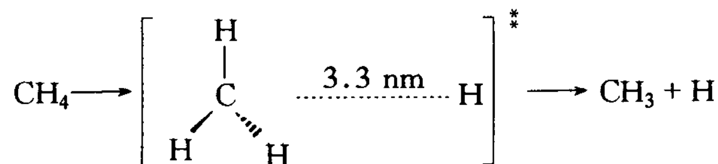
即一个对称伸缩振动(a)、一个反对称伸缩振动(b)和两个简并的弯曲振动(c)、(d)。对于共线三原子过渡态，反对称伸缩振动的振频为虚数，振动无回收力。因此，一旦发生此种模式振动，它即分解为 AB + C。对于这个反应，反对称伸缩振动(b)即代表反应坐标，这个运动自由度已被作为沿反应坐标的一维平动从 $q_{\mathrm{ABC}}^{\neq}$中除去，故 $q_{\mathrm{ABC}}^{\neq}$ 的表示式为

$$q_{\mathrm{ABC}}^{\neq}=\left(\frac{2\pi(m_{\mathrm{A}}+m_{\mathrm{B}})k_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{8\pi^2 I_{\mathrm{ABC}}k_{\mathrm{B}}T}{\sigma' h^2}\right)\prod_{j=1}^{3}\frac{1}{(1-\mathrm{e}^{-h\nu_j/k_{\mathrm{B}}T})}$$

式中 I_{ABC} 为共线三原子的转动惯量，ν_j 为(a)及两个(b)振动自由度的振频，σ' 为其对称数。实际上，简并弯曲振动的两个振频相同。

对于气相反应，可以用式(15.5.10)来计算速率常数 k。因为对稳定分子 A 和 BC，计算 q_{A} 和 q_{BC} 所需的物理常数均可从光谱数据或计算得到。困难的是计算 $q_{\mathrm{ABC}}^{\neq}$，因为我们对过渡态知之甚少。如果有准确的全部势能面，甚至只有过渡态区势能面的详细几何状态，就可以通过分子轨道自洽场近似计算方法获得过渡态的平衡构型并估算出振频和转动惯量，从面计算出 $q_{\mathrm{ABC}}^{\neq}$。这种计算随着近年来高速电子计算机和复杂计算程序的发展而有了长足的进步，甚至对某些尚未进行实验研究的或无法进行实验研究的化学反应，这种计算可以预示它们的动力学特征——反应速率及反应可能的机理，以待实验证实。不过，对复杂的多原子分子，尤其涉及到激发态分子，这种计算尚有困难。另外的办法是，借助对化学反应的熟悉和化学家的直觉，猜想过渡态的构型，并将它与结构类似的稳定化合物对照，设定过渡态的物理常数如振频、原子间距等。例如，甲烷的键解反应 $CH_4 \longrightarrow CH_3 + H$，由于对甲基 CH_3 获得的信息说明，在 CH_3 中，C—H

键长及H—C—H 键角与 CH_4 中的并无太大差别，而 CH_3 是平面形的，因此，我们可设定甲烷键解过渡态中的 CH_3 部分与自由的 CH_3 相同，而余下的 C—H 键则比基态分子中的 C—H 键长(约 1.1 nm)伸长了 3 倍，即 3.3 nm。



应该指出，对于一个分子数为 n 的元反应，过渡态理论的速率常数式可以写为(浓度以 $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$表示)

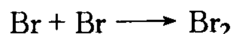
$$k = L^{n-1}\left(\frac{k_B T}{h}\right)\frac{q^{\neq}}{\prod\limits_{j=1}^{m} q_j}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \tag{15.5.11}$$

另外，过渡态理论只适用于元反应。对于复杂反应中的速控元反应步骤也能应用，但若速控步骤为一符合质量作用定律的非元反应，过渡态理论的应用就意义不大了，因为一个元反应有而且只有一个过渡态。

无论是理论计算还是实验都指出，对于某种特殊类型的反应，由于势能面的特殊几何形状，即使体系已经跨越势垒顶端，还有可能重新回到反应物区。所以，一般在速率公式(15.5.10)中加一个“过渡系数”κ，

$$k = \kappa\frac{k_B T}{h}L^{n-1}\frac{q_{ABC}^{\neq}}{q_A q_{BC}}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \tag{15.5.12}$$

κ 表示在已跨越势垒的体系中实际能达到产物区的体系所占的分数。对于一般的反应，常可认为 $\kappa=1$，对于像原子复合这样的反应：



$$Br + Br \longrightarrow Br_2$$

过渡系数是很小的。因为若无第三体 M 的存在，形成了的 Br_2 由于释放的键能无法分散，在第一次振动中立即分解。过渡系数 κ 也可以大于 1，这是量子效应的结果。按照经典力学，粒子的能量必须大于势垒，它才能跨越。如果粒子的能量低于势垒，它就不能跨越。但是根据量子力学原理，一个粒子的能量即使低于势垒，它出现于势垒的另一端的概率也不为零，这个效应叫隧道效应。质量轻的原子的隧道效应比较显著，因此只在有氢或氘原子参加的反应中考虑此效应。

§15.6 过渡态理论与碰撞理论的比较

科学上的新理论或原理并不一定能立即为科学界所普遍接受。20 世纪 30 年代中期，当 Eyring 把过渡态理论的论文投向美国物理化学杂志时，曾一度被拒绝刊登。理由之一是不知道它与当时普遍应用的碰撞理论有何关系。

对双分子反应，过渡态理论的速率常数公式(15.5.10)：

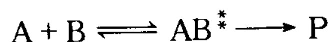
$$k = L\frac{k_BT}{h}\frac{q^{\ne}}{q_Aq_{BC}}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

与碰撞理论的速率常数公式(15.1.10)：

$$k = L\pi D^2\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

的形式不同，主要的差别是指数前因子的形式$\frac{k_BT}{h}\frac{q^{\ne}}{q_Aq_{BC}}$与$\pi D^2\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$不同。因此，对同一个元反应，可以预期二者给出的结果是会不同的。下面将看到，对于最简单的反应——两个原子的复合反应(无第三体存在)，二者给出相同的结果。对于其它元反应，一般说来，过渡态理论的结果优于碰撞理论的结果。

考虑原子 A 与 B 的复合反应：



$$A + B \rightleftharpoons AB^{\ne} \longrightarrow P$$

在此反应中，过渡态为双原子体系，其中唯一的一个振动自由度为反应坐标，因此振动配分函数在 $q^{\ne}$ 中不出现。对反应物，A 和 B 为原子，只需考虑它们的平动配分函数 q_t^A 及 q_t^B。根据统计力学公式，有

$$q_t^A = \left(\frac{2\pi m_Ak_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$q_t^B = \left(\frac{2\pi m_Bk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$q_r^{\ne} = \frac{8\pi^2I^{\ne}k_BT}{\sigma h^2},\ I^{\ne} = \left(\frac{m_A+m_B}{m_Am_B}\right)(r^{\ne})^2$$

$$q_t^{\ne} = \left[\frac{2\pi(m_A+m_B)k_BT}{h^2}\right]^{\frac{3}{2}}$$

式中,m_A、m_B 分别为 A 及 B 原子的质量;$r^{\neq}$ 此处为过渡态中两原子的核间距,代表过渡态的构型。将上列各式代入式(15.5.10)中的指前因子,进行化简,得到

$$\frac{k_B T}{h}\frac{q^{\neq}}{q_A q_B}=\pi(r^{\neq})^2\left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{15.6.1}$$

如果认为 $r^{\neq}$ 即为碰撞直径,则指前因子的表示式与碰撞理论一样。

对于较复杂的反应物种,过渡态理论所得的结果与碰撞理论不尽相同。不过在这里,前者显示出了它的优越性。前已看到,当碰撞理论的结果与实验数据不符合时,常用一个 P 因子来表示偏差:

$$A=P\pi D_{AB}^2\left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{15.6.2}$$

但是,很难对 P 因子做理论上的定量解释。在过渡态理论的指前因子表示式 $\frac{k_B T}{h}\frac{q}{q_A q_B}$ 中,由于配分函数与分子的构型有关,所以它能得到与实验至少在定性上相当一致的指前因子,因而对 P 因子也能有所启示。

对于一般的元反应,可以做一个近似的比较。如果令 f 代表每一个自由度上单位体积配分函数,则平动、转动及振动配分函数 q_t、q_r 及 q_v 可表示如下:

$q_t=f_t^3$

$q_r=f_r^3$(非线形分子)或 f_r^2(线形分子)

$q_v=f_v^{3N-6}$(非线形分子)或 f_v^{3N-5}(线形分子)

N 为分子中原子的总数。作为近似的比较,我们可以取 f 的数量级,而不计其绝对数值。由于不同分子的 f_t、f_r 及 f_v 的数量级分别相同,故可以略去分子的不同。

对于原子 A 和 B 的复合反应,

$$\begin{aligned}\frac{k_B T}{h}\frac{q_{AB}^{\neq}}{q_A q_B}&\approx\frac{k_B T}{h}\frac{f_t^3 f_r^2}{f_t^3 f_t^3}\\&=\frac{k_B T}{h}\frac{f_r^2}{f_t^3}\end{aligned} \tag{15.6.3}$$

对于此反应,过渡态的结果与碰撞理论的结果相同。因此,$\frac{k_B T}{h}\frac{f_r^2}{f_t^3}$ 代表双分子碰撞的理论的指前因子。

现在考虑 $A+BC \longrightarrow ABC^{\neq} \longrightarrow AB+C$ 的反应,有

$$\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\frac{q^{\ne}}{q_{\mathrm{A}}q_{\mathrm{BC}}}\approx\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\ \frac{f_{\mathrm{t}}^3f_{\mathrm{r}}^2f_{\mathrm{v}}^3}{f_{\mathrm{t}}^3f_{\mathrm{t}}^3f_{\mathrm{r}}^2f_{\mathrm{v}}}$$

$$=\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}\frac{f_{\mathrm{r}}^2}{f_{\mathrm{t}}^3}\right)\frac{f_{\mathrm{v}}^2}{f_{\mathrm{r}}^2}$$

根据式(15.6.3)，上式括号中为双分子碰撞的理论指前因子，所以 P 因子可认为是

$$P\propto\frac{f_{\mathrm{v}}^2}{f_{\mathrm{r}}^2}$$

在常温时，f_{v} 的数量级为 10，f_{r} 的数量级为 100，则 P 因子的数量级为 10^{-2}。这个结果与实验的结果符合。

§15.7 过渡态理论的热力学处理

对于非理想体系，由于分子间作用而使配分函数的计算变得相当复杂。特别是溶液中的反应，溶质与溶剂之间相互作用增加了复杂性，此时由统计力学计算配分函数往往是不实际的。在这种情况下，过渡态理论的热力学处理法却往往是可行的。

根据式(15.5.12)，对 n 级反应，速率常数 k 的表示式为

$$k=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}L^{n-1}\frac{q^{\ne}}{q_{\mathrm{A}}q_{\mathrm{BC}}}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

根据统计力学平衡常数表达式中所述，可得：

$$K_c^{\ne}=L^{n-1}K_{N/V}^{\ne}=(c^{\ominus})^{1-n}K_{c/c^{\ominus}}^{\ne}$$

$$=\left(\frac{RT}{p^{\ominus}}\right)^{n-1}K_{p/p^{\ominus}}^{\ne} \tag{15.7.1}$$

$K^{\ne}$ 相当于一个稳定的热力学平衡常数，$q^{\ne}$ 中包括了除了反应坐标以外过渡态中所有的其它自由度的配分函数。这样，式(15.5.6)就可以写为

$$k=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}K_c^{\ne}=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}K_{c/c^{\ominus}}^{\ne} \tag{15.7.2}$$

根据热力学的公式，定义

$$\Delta^{\ne}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}=-RT\ln K_{c/c^{\ominus}}^{\ne} \tag{15.7.3}$$

$\Delta^{\neq}G_m^{\ominus}$ 是反应的活化标准自由焓，是在标准状态下由反应物生成标准状态的过渡态的 Gibbs 自由焓变化。式(15.7.3)还可以写为

$$k=\frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-m}\exp\left(-\frac{\Delta^{\neq}G_m^{\ominus}}{RT}\right) \tag{15.7.4}$$

因为 $k_B T/h$ 是个普适常数，所以速率常数 k 是完全由反应的活化 Gibbs 自由能 $\Delta^{\neq}G^{\ominus}$ 所决定的。由于自由能可以分解为 ΔH 及 ΔS，故对活化自由焓应有

$$\Delta^{\neq}G_m^{\ominus}=\Delta^{\neq}H_m^{\ominus}-T\Delta^{\neq}S_m^{\ominus} \tag{15.7.5}$$

因而，式(15.7.4)也可以写为

$$k_c=\frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-m}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta^{\neq}H_m^{\ominus}}{RT}\right) \tag{15.7.6}$$

式中，$\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}$ 及 $\Delta^{\neq}H_m^{\ominus}$ 分别称为活化熵及活化焓(或活化热)。式(15.7.6)即为过渡态理论的热力学形式，由式(15.7.6)看，反应速率不仅决定于活化焓，还决定于活化熵，而且这两个效应对反应速率来说是相反的。有些反应过程的活化热很大，但还能以相当快的速率进行，因为活化熵 $\Delta^{\neq}S_m^{\ominus}$ 很大。例如蛋白质的变性反应，其 $\Delta^{\neq}H_m^{\ominus}$ 可高达 420 kJ·mol^{-1}。有些反应几乎不需要活化热，但速率却很慢，这是因为 $\Delta^{\neq}S_m^{\ominus}$ 具有很大的负值。

§15.8 $\Delta^{\neq}H_m^{\ominus}$、$\Delta^{\neq}S_m^{\ominus}$ 与 E_a 及 A

过渡态理论热力学公式中的 $\Delta^{\neq}H_m^{\ominus}$ 及 $\Delta^{\neq}S_m^{\ominus}$ 与 Arrhenius 参变量 E_a 及 A 之关系，可自式(15.5.4)及式(15.7.6)求出。将式(15.7.2)两端取对数并对温度取微商，得到

$$\ln k=\ln\frac{k_B}{h}+\ln T+\ln K_{c/c^{\ominus}}^{\neq}$$

$$\left(\frac{\partial\ln k}{\partial T}\right)_V=\frac{1}{T}+\left(\frac{\partial\ln K_{c/c^{\ominus}}^{\neq}}{\partial T}\right)_V$$

根据活化能 E_a 的定义及 Gibbs－Helmholtz 公式，得到

$$\begin{aligned}E_a&=RT+\Delta^{\neq}U_m^{\ominus}\\&=RT+\Delta^{\neq}H_m^{\ominus}-\Delta^{\neq}nRT\\&=\Delta^{\neq}H_m^{\ominus}+(1-\Delta^{\neq}n)RT\end{aligned}$$

$$= \Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}}^{\ominus} + nRT \tag{15.8.1}$$

式中,$\Delta^{\neq} n$ 为由反应物生成过渡态时的计量数变化,$\Delta^{\neq} n = 1 - n$,n 为反应的分子数。如果用分压代替浓度,与式(15.7.2)相似,可以有以下关系

$$k_p = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{h} \left(\frac{1}{p^{\ominus}} \right)^{1-n} K_{p/p^{\ominus}}^{\neq} \tag{15.8.2}$$

式中,k_p 及 $K_{p/p^{\ominus}}^{\neq}$ 分别为用压力表示的反应速率常数及平衡常数。将式(15.8.2)两端取对数,并在恒压条件下对温度取微商,得到

$$\ln k_p = \ln \frac{k_{\mathrm{B}}}{h} \left(\frac{1}{p^{\ominus}} \right)^{1-n} + \ln T + \ln K_{p/p^{\ominus}}^{\neq}$$

$$\left(\frac{\partial \ln k_p}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial \ln K_{p/p^{\ominus}}^{\neq}}{\partial T} \right)_p$$

根据活化能 E_{a} 的定义及 Gibbs－Helmholtz 公式,得到

$$E_{\mathrm{a}} = RT + \Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}}^{\ominus} \tag{15.8.3}$$

式(15.8.1)及式(15.8.3)两式中之 $\Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 是相同的,不同之处在于式(15.8.1)中的 E_{a} 是恒容过程的活化能,而式(15.8.3)中的 E_{a} 是恒压条件下的活化能。以上结果是对气相元反应而言,如果是液相中的反应,在常压下,$\Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}} \approx \Delta^{\neq} U_{\mathrm{m}}$,则式(15.8.3)为

$$E_{\mathrm{a}} = RT + \Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}$$

上式在恒容及恒压条件下均能适用。

如果把式(15.8.1)中的 $\Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 代入式(15.7.6)中,并与 Arrhenius 公式比较,即可得到指前因子 A 与 $\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m},c}^{\ominus}$ 的关系:

$$A = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{h} \mathrm{e}^{n} \exp\left(\frac{\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m},c}^{\ominus}}{R} \right) \tag{15.8.4}$$

由此看出,指前因子 A 与生成过渡态时的熵效应有关,而与能量效应无关。对于液相中的反应,有

$$A = \frac{k_{\mathrm{B}} T \mathrm{e}}{h} \exp\left(\frac{\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m},c}^{\ominus}}{R} \right) \tag{15.8.5}$$

从式(15.8.4)或式(15.8.5)看出,指前因子 A 与由反应物形成过渡态时的熵变有关,也就是和这个过程的无序性变化有关。

以双分子反应为例,定性地看,式(15.8.5)中 $\mathrm{e} k_{\mathrm{B}} T/h$ 在 300 K 时的值约为 $10^{13.23} \mathrm{s}^{-1}$。如果 $\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m},c}^{\ominus} > 0$,$A$ 将有超常的大值;如果 $\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m},c}^{\ominus} < 0$,则 A 将小

于$10^{13.23}$。除了单分子反应以外，在由反应物生成活化络合体时，分子数一般总是减少的，因而$\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}<0$。这主要是因为形成过渡态时，体系的平动自由度减少，并转变为转动或振动自由度，而平动自由度对熵的贡献比转动和振动自由度大。例如，一个双分子反应$A+B\longrightarrow AB^{\neq}$：反应物中两个分子各有3个平动自由度，共有6个平动自由度；而在过渡态$AB^{\neq}$中，只有3个平动自由度。当然，如果A和B皆为原子，则在形成过渡态的过程中，将增加两个转动自由度和一个振动自由度(反应坐标)。对单分子反应，如$A\longrightarrow A^{\neq}\longrightarrow P$，过渡态的构型与反应物相似，$\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}$的绝对值不会太大。这时，$\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}$可以大于或小于零。前者中过渡态的结构比反应物分子松散，常称为松散过渡态；而后者中过渡态的结构比反应物紧凑，常称为紧凑过渡态。

用式(15.8.4)或式(15.8.5)做理论的定量计算，首先必须知道过渡态的构型，这就要求有准确、真实的反应势能面。前面已经提到，对大多数反应来说，在当前这还不能做到。另一个办法，是根据可能的过渡态构型计算$\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}$的值，并与实际测定的$A$值进行比较。近年来发展的热化学动力学利用大量的官能团的热力学数据，根据推测的过渡态构型，用统计热力学的方法计算$\Delta S^{\neq}$，再结合活化能的估算值来计算元反应的速率常数。这种方法在某些复杂反应(例如煤的燃烧反应动力学)的处理中获得了一定的成功。

在应用式(15.8.4)或式(15.8.5)时，有一点要指出：在迄今为止的标准热力学函数表中，$\Delta^{\neq}S_{m,p}^{\ominus}$的数据是理想气体以$p^{\ominus}$为标准态的；而前面的$\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}$是以浓度$c^{\ominus}$为标准态单位的。二者的关系根据热力学的公式为

$$\Delta^{\neq}S_{m,c}^{\ominus}=\Delta^{\neq}S_{m,p}^{\ominus}-\Delta^{\neq}nR\ln\left(\frac{c^{\ominus}RT}{p^{\ominus}}\right) \qquad (15.8.6)$$

式中，$\Delta^{\neq}n$为由反应物形成过渡态时的分子数变化。要注意，上式中的两个R的单位不同，不能混为一谈。

$\Delta^{\neq}S_{m}^{\ominus}$和$\Delta^{\neq}H_{m}^{\ominus}$的求法：把实验的速率常数$k$除以温度，把$\ln(k/T)$对$1/T$作图，得到的直线的斜率为$-\Delta^{\neq}H^{\ominus}/R$；然后，再把平均温度$\langle T\rangle$时的$k$代入式(15.6.13)求出$\Delta^{\neq}S_{m}^{\ominus}$。

$$\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_{m}^{\ominus}}{R}\right)=\bar{k}\left(\frac{k}{k_B T}\right)\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}H_{m}^{\ominus}}{RT}\right) \qquad (15.8.7)$$

由式(15.6.4)

$$k=\frac{k_B T}{h}\exp\left(-\frac{\Delta^{\neq}G^{\ominus}}{RT}\right)$$

可知，在定温下，速率常数k由活化自由能$\Delta^{\neq}G^{\ominus}$所决定。如果把反应A+B

$\longrightarrow$ C 的 $\Delta^{\neq}G_m^{\ominus}$ 对反应坐标作图，则更可能体现动力学特征，图 15.8.1 就是这类图，称做自由能－反应坐标图或自由能面，图中的零点是随意选择的。实际上，这种图上只能画出纵坐标上的三个点，反应物、产物及过渡态的 $\Delta^{\neq}G_m^{\ominus}$，因为这三点可从反应的速率常数 k 和 k_{-1} 以及平衡常数 K 得到。但是，过渡态在反应坐标上的位置无从知道，图 15.8.1 中过渡态位置是按照 Hammod 规则画的(见 §15.3)。因为热力学函数只决定于始态和终态，故从反应物至过渡态的途径在自由能面上是不确定的。另外，自由能是大量分子体系的宏观性质，而势能是个别分子的力学性质，只有在 0 K 时 $\Delta G^{\ominus}=\Delta H^{\ominus}$。因此，在 PES 上的最高点并不一定与 $\Delta G^{\ominus}$ 面上的最高点重合，因为有 $\Delta S^{\ominus}$ 的影响。

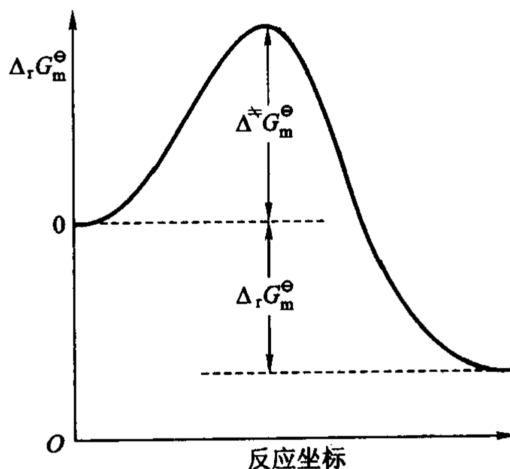


图 15.8.1　自由能剖面图

§15.9　动力学同位素效应

在一个反应物分子中的某一个原子用它的同位素取代后，在同样条件下，反应的速率将发生变化，这种效应称为动力学同位素效应。如果同位素取代的原子是与在反应中要断裂或生成的键相连的原子，这种效应称为初级动力学同位素效应。如果同位素取代的不是在反应中涉及的键中的原子，这种效应称为次级动力学同位素效应。后者的效应比前者小的多。我们此处只用过渡态理论讨论前者。

过渡态理论的应用最困难的是不易得到准确的势能面，但对于同位素取代反应却可避开这个难点，因为原子核的不同质量对于绕核的电子云的结构影响极小。对于分子来说，由于同位素交换而产生的核质量不同对电子结构以及原子间的作用力几乎无影响，这就意味着势能面、核间距以及振动的力常数在同位素交换时保持不变。所以，可以用同一个势能面来处理同位素交换的动力学效应。

试考虑用氢同位素氘原子 D 取代 R—H 分子中的 H 原子时 R—H 键断裂的速率变化。R 是质量很大的基团。显然，这里涉及的是初级动力学同位素效应。设 R—H 键的伸张是反应坐标。由于 D 的质量大于 H 的质量，因此 R—D

键的基态振频 ν_D 小于 R—H 键的基态振频 ν_H。因为根据频率公式

$$\nu = 2\pi\left(\frac{f}{\mu}\right)^{1/2} \tag{15.9.1}$$

式中 f 为振动的力常数，μ 为折合质量。对于 R—H 及 R—D，由于 $m_R \gg m_H$ 或 m_D，则

$$\mu_{RH} \approx m_H, \quad \mu_{RD} \approx m_D$$

根据式(15.9.1)，

$$\frac{\nu_H}{\nu_D} \approx \left(\frac{m_D}{m_H}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2} \tag{15.9.2}$$

式(15.9.2)表示 R—H 键与 R—D 键的零点能 E_0 不同(见图 15.9.1)。在两个反应的过渡态中，由于 R—H 及 R—D 键已经是十分松弛的，因而二者的零点能极小。假设同位素交换只影响反应坐标，则所有内部坐标的配分函数均可对消，平动配分函数虽与 m 有关，但因 m_R 很小，D 取代 H 影响也很小。如令 k_H 和 k_D 分别为 R—H 及 R—D 裂解反应的速率常数，在以上假设条件下，则根据过渡态理论速率公式有

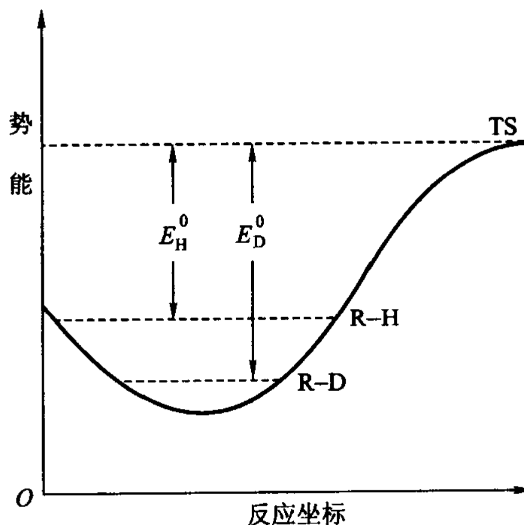


图 15.9.1

$$\frac{k_H}{k_D} \approx \exp\left\{\frac{1}{RT}(-E_H^0 + E_D^0)\right\} \tag{15.9.3}$$

但是，$E_H^0 = L[\varepsilon^{\neq} - \varepsilon_H^0]$，$E_D^0 = L[\varepsilon^{\neq} - \varepsilon_D^0]$，$\varepsilon_H^0$ 及 ε_D^0 分别为 R—H 及 R—D 键的零点能，代入式(15.9.3)，有

$$\frac{k_H}{k_D} \approx \exp\left\{\frac{1}{k_B T}(\varepsilon_H^0 - \varepsilon_D^0)\right\} \tag{15.9.4}$$

由于 $\varepsilon_H^0 > \varepsilon_D^0$，所以，以 D 取代 R—H 中的 H 将使反应在 0 K 的活化能升高，因而反应速率降低，而这个效应是由于零点能不同所致，故也称为零点能效应。

为了对初级动力学效应的典型数量级有一个概念，下面估算 k_H/k_D 值。如果 R—H 键的频率为 $\nu_{RH} = 9.29 \times 10^{13}\,s^{-1}$，R—D 的频率 ν_{RD} 可以用式(15.9.2)

估算：$\nu_{RD}=6.57\times10^{13}s^{-1}$，代入式(15.9.4)，得到($T=300$ K)

$$\frac{k_H}{k_D}=\exp\left\{\frac{h}{2k_BT}(\nu_{RH}-\nu_{RD})\right\}$$

$$=\exp\{0.80\times10^{-13}(9.29-6.57)\times10^{13}\}$$

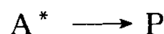
$$=8.8$$

用D或氚(T)取代H的效应是最大的，因为交换的质量变化最大。一般而言，次级动力学同位素效应要小得多，它的$\frac{k_H}{k_D}\approx1$。

动力学同位素效应常被用做验证反应机理的重要方法。例如，异丙醇的液相氧化是一个非常复杂的反应，在研究中曾发现40 ℃时用D取代的2－异丙醇－2－d的氧化速率只有正常异丙醇速率的1/6，这证明在反应的速控步中，被移去的是 —CH_2— 中的H原子。

§15.10　单分子反应

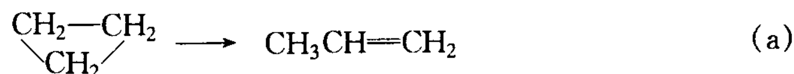
单分子气相反应是只有一个反应物分子进行化学变化的元反应。但是，一个孤立的、处于基态的分子A不能自发地进行反应，除非它被某种方式活化为激发态的分子A^*。例如



$$A^* \longrightarrow P$$

严格而论，这个反应才是真正的单分子元反应。但是，经常把它的活化过程，例如$M+A\longrightarrow A^*+M$也包括在内，统称为单分子反应，因为M只提供能量，最后只有一种分子A发生了化学反应。

气相单分子反应主要可分为异构化和分解两类反应。随着活化方式的不同，单分子反应也可以是光致反应以及在电磁场中的反应。本节只讨论热活化的单分子反应(见表15.10.1)。环己烷异构化为丙烯：



$$\underset{\diagdown CH_2 \diagup}{CH_2—CH_2} \longrightarrow CH_3CH═CH_2 \qquad (a)$$

是研究最仔细的一个异构化反应。热分解反应还可区别产物是分子的或自由基的，如氟乙烷的热解产物为分子：



$$C_2H_5F \longrightarrow C_2H_4+HF \qquad (b)$$

乙烷的热解产物为两个自由基：



$$C_2H_6 \longrightarrow CH_3 + CH_3 \tag{c}$$

图 15.10.1 给出上述例举的单分子反应 a、b 及 c 相应的势能曲线示意图。对反应 a 和 b，正逆反应都有高的活化能，沿反应坐标(x)有明确的最大点。

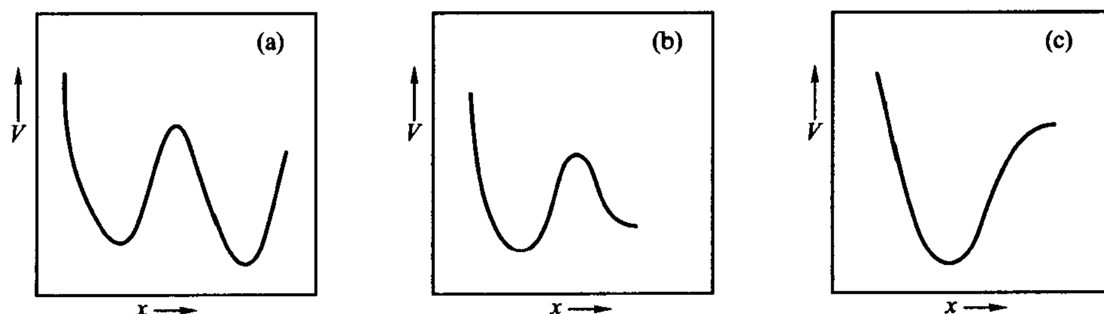


图 15.10.1 势能剖面图

当一个键分解为两个原子或自由基时(如 c)，势能沿反应坐标单调地上升，沿反应坐标无最大点。

早期的实验研究表明，单分子反应服从一级反应规律。我们可以定义一个单分子反应速率常数：

$$k_u = -\frac{1}{[A]}\frac{d[A]}{dt} \tag{15.10.1}$$

式中，k_u 的单位是 s^{-1}。早期的实验还表明，单分子反应服从 Arrhenius 公式：

$$k_u = k_\infty = A_\infty \exp\left(-\frac{E_\infty}{RT}\right) \tag{15.10.2}$$

上式中，A_∞、E_∞ 及 k_∞ 分别代表高压极限(或高浓)条件下的指前因子、活化能及单分子速率常数。表 15.10.1 给出了一些典型的单分子反应的动力学数据。

由表 15.10.1 可见，单分子反应具有数量级为 $10^{13}s^{-1}$ 的指前因子 A 值，但是有些反应则有很高的 A 值。另外，单分子反应一般都有很高的活化能 E_a 值，这是因为在单分子反应过程中，被破坏的化学键比新生的化学键多。单分子反应活化能的来源是早期研究单分子反应动力学的一个难题。因为如果单分子反应的活化也是由于双分子的热碰撞产生的，而且一旦活化之后立即分解或异构化，则反应必然应当表现为二级反应，这与早期建立的实验事实矛盾。

由 Lindemann 在 20 世纪 20 年代中期提出的、至今仍然是单分子反应理论基础的时滞论解决了这一矛盾。

表 15.10.1　一些典型单分子反应的动力学参变量

反　应	产　物	反应类型	$\lg(A_\infty/s^{-1})$	$E_\infty/kJ\cdot mol^{-1}$
$CH_2—CH_2$ $\diagdown CH_2 \diagup$	$CH_3—CH═CH_2$	异构	15.5	274.5
$CH_2—CH_2$ $\vert\quad\vert$ $CH_2—CH_2$	C_2H_4	热解	15.6	261.5
$CH═CH$ $\vert\quad\vert$ $CH_2—CH_2$	$CH_2═CH—CH═CH_2$	异构	13.3	136.8
顺 - C_4H_8	反 - C_4H_8	异构	13.8	262.8
C_2H_5F	$C_2H_4 + HF$	热解	13.3	243.5
C_2F_6	CF_3	热解	17.6	395
C_2H_5	$C_2H_4 + H$	热解	13.6	159
CH_3CN	CH_3NC	异构	13.3	159

时滞论认为,分子的活化仍然来源于双分子热碰撞:



$$A + M \longrightarrow A^* + M \tag{1}$$

M 可以是 A 分子,也可以是反应物中加入的惰性气体分子。反应(1) 并不是一个化学变化,它是一个分子间的传能过程,A 分子通过与 M 分子的有效碰撞,把相对平动能转变为自己内部能量,产生了处于高振动激发态的 A 分子——A^*。

如果 A 分子是一个简单分子,例如一个双原子分子,它一旦获得了超过它的解离能 D 的振动能时就会立即分解,这时反应显然应表现为二级反应。但是,如果 A 是一个复杂的多原子分子,它获得了足够的能量后,并不一定能立即分解。其原因在于:如果分子内各振动自由度能量分布非常均匀,化学键是不会断裂的,所以需要把过剩的能量集中到要破坏的键上去。分子中原子数目越多,这种能量集中的概率越小,需要的时间越长。因而,在 A 分子获能形成 A^* 以及 A^* 分解的过程之间有一时间的滞后。在这一时滞中,A^* 有两个可能的反应途径,即



$$A^* + M \xrightarrow{k_2} A + M \tag{2}$$

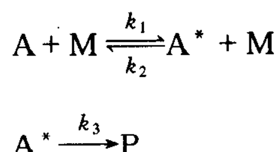


$$A^* \xrightarrow{k_3} P \tag{3}$$

过程(2)是传能过程(1)的逆过程,它使 A^* 重又失去了获得的激发能,这当然也是一个传能过程。过程(1)和(2)都与体系的压力或浓度有关。如果称过程(1)为活化过程,则过程(2)就是失活过程,而反应(3)是激发态分子 A^* 的单分子分解为产物 P 的过程。

在常温常压的气体中，分子的平均自由程约为 10^{-5} cm，而分子的平均速率为 $10^4\ \mathrm{cm\cdot s^{-1}}$。因此，在两次接连的碰撞之间，分子自由飞行的平均时间约为 10^{-9} s。对于一个波数为 600 $\mathrm{cm^{-1}}$ 的振动子，1s 内要振动 $600\times3\times10^{10}=1.8\times10^{13}$ 次，所以一个分子在碰撞获能后至下一次碰撞之前，已经振动了约 20 000 次。可以想象，一个获能分子在这期间已经经历了许许多多不同的构型，如果其中有一个正好是相应于在要破坏的键上有过剩的能量的构型，则反应即可以发生。

过程(1)、(2)和(3)的总和可表达为



$$A+M \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + M$$

$$A^* \xrightarrow{k_3} P$$

此即为 Lindemann 单分子反应历程。

Lindemann 反应历程预期，多原子分子 A 的单分子反应在高压条件下可以表现为一级反应（高压极限），当压力由高压向低压变化时，单分子反应的速率常数 k_u 的值有降低的趋势。同时，反应的级数也从高压极限时的一级向低压极限时的二级过渡，这种现象称为单分子反应速率的降变。降变区的存在是 Lindemann 单分子历程的特征，Lindemann 历程中降变区的存在已为实验证实。

根据 Lindemann 历程，由于激发态分子 A^* 的反应性能很强，可以认为，产生及消失 A^* 的过程速率基本相等，根据稳态近似，

$$\frac{d[A^*]}{dt}=k_1[A][M]-k_2[A^*][M]-k_3[A^*]\approx 0$$

由此式得到 A^* 的稳态浓度：

$$[A^*]=\frac{k_1[M]}{k_2[M]+k_3}[A] \tag{15.10.3}$$

因此，单分子反应速率为

$$-\frac{d[A]}{dt}=k_1[A][M]-k_2[A^*][M]=k_3[A^*]$$

$$=\frac{k_1k_3[M]}{k_2[M]+k_3}[A] \tag{15.10.4}$$

式 (15.10.4)表明，单分子反应并没有简单的级数。或者把式(15.10.4)代入式(15.10.1)比较，得到

$$k_u=\frac{k_1k_3[M]}{k_2[M]+k_3} \tag{15.10.5}$$

式(15.10.5)说明,按式(15.10.1)定义的单分子反应速率常数 k_u 并非一常值,它与总的浓度[M]或总压力 p 有关。如果用压力代替浓度,则有

$$k_u = \frac{k_1 k_3 p}{k_2 p + k_3} \tag{15.10.6}$$

式中,p 为总压力,此处 k_u、k_1、k_2 均为用压力表示的速率常数。

由式(15.10.5)或式(15.10.6)可知,只有当压力或浓度很高时,即 $k_2 p \gg k_3$ 时,

$$k_u = k_\infty = \frac{k_1 k_3}{k_2} \tag{15.10.7}$$

在定温下,k_u 才是一个真正的常数,此时的 k_u 称为高压极限的单分子速率常数,以 k_∞表示之。

根据式(15.10.1),此时的单分子反应表现为一级反应,早期的动力学数据都是在这个压力范围内获得的,因而有

$$k_u = -\frac{1}{[\mathrm{A}]}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = 常数$$

$$k_u = k_\infty = A_\infty \exp\left(-\frac{E_\infty}{RT}\right)$$

在高压极限情况之下,两个竞争 A^* 的反应(2)及(3)中,退活化反应(2)的速率很快,大部分 A^* 皆因反应(2)而消失。因此,活化和退活化基本上处于平衡的情况,也就是说由于反应(3)而使 A^* 离开平衡值的情况,很快会由于分子的热碰撞而得到补偿。分子 A 的 Boltzmann 平衡在反应过程中基本上能够维持,$[A^*]$与[A]成正比,这时反应(3)决定了单分子反应的速率,$r = k_\infty[A]$,因而反应表现为一级,k_∞为实验测得的一级速率常数。

在压力或浓度非常低的低压极限情况下,可以认为 $k_2 p \ll k_3$。因此,按式(15.10.6)有

$$k_u = k_1 p \tag{15.10.8}$$

此时 k_u 与总压力成正比,因而按照式(15.10.1),单分子反应表现为二级反应。$r = k_1[M][A]$,如果$[M] \gg [A]$,则 $r = k_0[A]$,k_0 为在低压极限测得的准一级速率常数。由于此时分子的平均自由程很大,分子的碰撞频率低,因而大部分 A^* 在两次接连的碰撞间隔内,通过反应(3)而消失,体系中分子 A 的 Boltzmann 平衡不复成立。此时单分子反应速率决定于活化反应(1)。单分子反应在低压极限的动力学没有反映化学反应的信息,但却反映了分子间传能过程的信息,因

而低压极限的研究有重要意义。

在高压极限和低压极限之间，

$$k_u = -\frac{d[A]}{[A]dt} = \frac{k_1 k_3 p}{k_2 p + k_3}$$

反应没有简单级数，k_u 随 p 的减少而降低，反应级数处于一级和二级转变过程。为了更清楚地看出降变区的情况，借用式(15.10.7)可以把式(15.10.6)改写为

$$\frac{k_u}{k_\infty} = \frac{1}{1 + \frac{k_3}{k_2 p}} \tag{15.10.9}$$

图 15.10.2 给出 k_u/k_∞ 对 p 的图。由图中明显地可以看出 k_u 的降变，降变趋势一般是以 $k_u/k_\infty = 1/2$ 时相当的压力(或浓度)$p_{1/2}$来表示。根据式(15.10.9)，当 $k_u/k_\infty = 1/2$ 时，有

$$\frac{k_3}{k_2 p_{1/2}} = 1$$

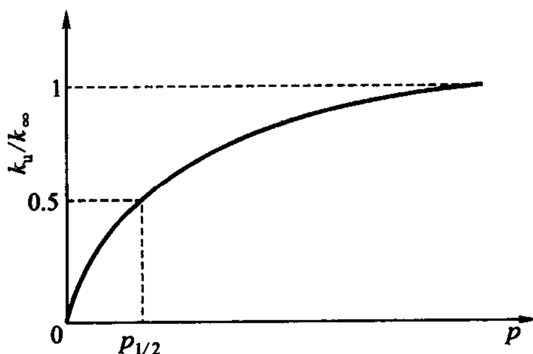
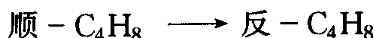


图 15.10.2　单分子反应的降变

或者

$$k_3 = k_2 p_{1/2} \tag{15.10.10}$$

$p_{1/2}$的值一般是很低的，例如顺、反－1,3－丁二烯的异构化反应：



$$顺-C_4H_8 \longrightarrow 反-C_4H_8$$

在 742 K 时由实验测得，$k_\infty = 1.90 \times 10^{-5} s^{-1}$，$E_\infty = 263\ kJ \cdot mol^{-1}$，$p_{1/2} = 5.33$ Pa。在这样低的压力下，早期的实验是不易做准的，因此降变现象是后来(约在 20 世纪 50 年代初)才证实的。

Lindemann 单分子反应历程在定性上是符合实际的，但在定量上是有欠缺的。例如，式(15.10.9)可以改写为

$$\frac{1}{k_u} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{1}{k_1 p} \tag{15.10.11}$$

显然，若把 $1/k_u$ 对 $1/p$ 作图，应得一条直线，但实验结果往往有偏差(见图 15.10.3)。

以下简单介绍单分子反应速率理论的发展。

自从 Lindemann 提出单分子反应的机理模型以来，单分子反应理论经过了数十年的不断发展，其主要目的就是从理论上计算 k_1、k_2、及 k_3 以求出 k_u 的值。在各种理论中，作为一级近似，都假设 $k_2 = Z$，这个假设称为强碰撞假设。它意味着，高振动激发态分子 A^* 与其它分子碰撞一次即全部失掉其激发能变为一般分子 A。根据微观可逆性原理，这个假设也意味着，A^* 只能由一般分子碰撞而一次产生，不能由分子逐步碰撞激发而产生。实验证明，这个假设对复杂的多原子分子是相当合理的，但不适用于双原子分子。根据 k_∞ 及 E_∞ 的值计算出 k_2 的数量级为 $10^{13}s^{-1}$，这意味着 A^* 的平均寿命$\left(\frac{1}{k_2}\right)$约为 $10^{-13}s$，这个结果与时滞的要求矛盾。为了解决这个问题，1926 年 Hinshelwood 提出，多原子分子的内部运动自由度如振动也能对跨越反应势垒有贡献。他指出，对于由 S 个谐振子组成的分子的总能量位于 E 和 $E+dE$ 间的分子分数为

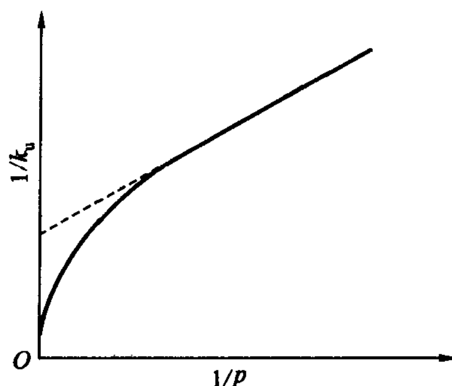


图 15.10.3 $1/k_u - 1/p$ 图

$$\frac{\delta k_1}{k_{-1}} = \frac{\delta[A^*]}{[A]} = \frac{1}{(S-1)!}\left(\frac{E}{RT}\right)^{S-1}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)d\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (15.10.12)$$

而 S 个振子的总能量 E 大于 E_0 的分子分数为

$$\int_{E_0}^{\infty}\frac{\delta k_1}{k_{-1}} = \frac{[A^*]}{[A]} = \frac{1}{(S-1)!}\left(\frac{E_0}{RT}\right)^{S-1}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), E_0 \gg (S-1)RT \quad (15.10.13)$$

上式在 $E_0 \gg (S-1)RT$ 时成立，它修正了$\frac{k_1}{k_{-1}}$的计算方法。Hinshelwood 的建议对后来动力学的发展有重要意义。但是，它仍不能解决图 15.10.3 中理论和实验在高压下的偏差。

由多原子分子的振动光谱知道，在分子的高振动激发态，特别是在分解阈附近，振动能级是非常密集的，所以，由分子碰撞而被激发至高振动态的分子 A^* 并不一定都处于同一个振动能态，可以具有不同能量的 $A^*(E)$。可以想见，不同的 $A^*(E)$的分解速率也可因能量而异，即 k_2 应与能量 E 有关。首先计算 $k_2(E)$的是 Rice - Ramsperger 和 Kassel 分别独立进行的(RRK 理论)。他们把分子的总能量 $E(>E_0)$视为单分子反应的必要和充分条件，这个条件意味着，

在总能量为 E 的、分布于 S 个振子的各个态中，必然包括在分子最弱的键上并无足够能量实行分解的那些态。因此，如这个分子最终分解了，则必有最少为 E_0 的能量流动至最弱的键上，这就意味着发生了分子内能量传递。RRK 假定能量在分子的各振动自由度间的流动是随机的（称为能量的随机化），因此可以用统计理论求出在分子的最弱的键上集中至少有 E_0 的能量的概率 P 为

$$P = \left(\frac{E - E_0}{E}\right)^{S-1} \tag{15.10.14}$$

因而 $k_2(E)$ 为

$$k_2(E) = A\left(\frac{E - E_0}{E}\right)^{S-1} \tag{15.10.15}$$

式中 S 为分子中负责内部传能的振子数目，但在实际计算中它是一个调节参量。A 为一具有频率因子量纲的比例常数，可以证明 $A = A_\infty$。根据上式可知，对同一个分子，总能量越高，$k_2(E)$ 越大；但总能量相同时，分子越复杂，$k_2(E)$ 越小，A^* 的平均寿命越长，时滞越长。能量的随机化的另外一个结论是，对于单分子反应，不论它的活化方式如何总是相似的。因为分子一旦获能后，随机化的分子内传能将把它的"记忆"忘掉，根据 RRK 理论计算出的单分子反应速率常数与压力的关系未出现如图 15.10.3 所示的矛盾。缺点是 S 的值约为分子的振动自由度数的一半，对其难于解释。另外，如欲将理论的 $k_u - p$（或 $\ln k_u - \ln p$）图中的降变区与实验的结果符合，则压力坐标将不完全符合。Marcus 在 50 年代把过渡态理论与 RRK 理论结合，形成近代的 RRKM 单分子反应理论，此处不拟叙述。

参考资料及课外阅读资料

1. 韩德刚，印永嘉．关于活化能的几个问题．化学教育，增刊，1981，1:62
2. 刘国杰，张贤俊，吕瑞东．过渡状态理论的基本公式推导．化学通报，1985，6:53
3. 金家骏．化学反应的活化熵——对反应速率的影响及其在推断反应机理上的应用．化学通报，1975，6:56
4. Laidler K J. Theories of Chemical Reaction Rates. New York: McGrow - Hill, Inc. 1979
5. Eyring H, Lin S H, Lin S M. Basic Chemical Kinetics, John Wiley & Sons, 1980. 中译本：基础化学动力学．王作新，潘强余译．北京：科学出版社，1984
6. 鲜于玉琮．同位素平衡交换动力学——研究酶催化反应机理的重要方法．化学通报，1989，1:7

7．刘若庄，于建国．化学反应势能面理论研究及其新发展．1985，6：63；1985，7：60
8．陈嘉相，秦启宗．单分子反应理论——RRKM 理论．化学通报，1982，10：32
9．高盘良，赵新生．过渡态实验研究的进展．大学化学，1993，8(4)：1
10．沈文霞．过渡状态理论的发展过程．物理化学教学文集(二)．北京：高等教育出版社，1991
11．韩世纲．过渡态速率理论中的标准态．化学通报，1991，4：42
12．王贵昌，赵学庄．一种估算置换反应活化能的简便方法，大学化学，1997，12(1)：24
13．Laidler K J. Just what is a transition state? J Chem Educ, 1988, 65: 540
14．Brooks P R. Spectroscopy of Transition Region Species. Chem Rev, 1988, 88: 407

习　题

1．有效碰撞分数对临界能 E_c 及温度 T 是非常敏感的，试对下述情况时之 q 值进行比较：

(1) 当 $T=300$ K，E_c 分别为 120、140 kJ·mol^{-1}时之 q 值；

(2) 当 T 为一定(300 K)，临界能差值 $\Delta E_c=10$ kJ·mol^{-1}时，q 值之比为多少？

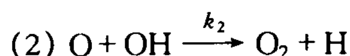
(3) 如 E_c 一定，设为 120 kJ·mol^{-1}，当温度 T 分别为 300 K、1 000 K 时，q 值之比为多少？

[(1) 1.27×10^{-21}，4.20×10^{-26}；(2) 0.018；(3) 5.52×10^{-21}]

2．对于气相反应



$$(1)\ N+OH \xrightarrow{k_1} NO+H$$



$$(2)\ O+OH \xrightarrow{k_2} O_2+H$$

实验测得在 320 K 时，上述反应之速率常数分别为 $k_1=4.1\times10^{11}$ mol^{-1}·dm^3·s^{-1}，$k_2=3.0\times10^{11}$ mol^{-1}·dm^3·s^{-1}，试从硬球碰撞理论计算上述反应之速率常数，并与实验结果相比较。假设 van der Waals 半径分别为：r(N)＝0.15 nm，r(O)＝0.14 nm，r(OH)＝0.15 nm。

[2.63×10^{11} mol^{-1}·dm^3·s^{-1}，2.38×10^{11} mol^{-1}·dm^3·s^{-1}]

3．碰撞理论速率常数式中之 P 因子可定义为反应截面 σ^* 与碰撞截面 σ 之比值。请从以下 k 与 T 之实验数据，求气相分解双分子反应 $2NO_2 \longrightarrow 2NO+O_2$ 之 P 因子。

T/K	600	700	800	1 000
k/$cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	4.6×10^3	9.7×10^3	1.3×10^5	3.1×10^6

[0.007]

4. 700 K 时，$H_2 + I_2 = 2HI$，实验测得 $k = 6.42 \times 10^{-2} mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$，$E_a = 167\ kJ \cdot mol^{-1}$。

(1) 由粘度法测得 $D(H_2) = 225$ pm，$D(I_2) = 559$ pm，今将其当作元反应(早期是这样认为)，请根据碰撞理论计算该反应的速率常数 k。

(2) 假设碰撞理论适用于该反应，请根据实验所得 k 值计算 $D(H_2 + I_2)$值，并与粘度法所求之值对照。

(3) 若 $H_2 + I_2 = 2HI$ 之 $\Delta_r H_m = -8.2\ kJ \cdot mol^{-1}$，则 HI 分解反应之活化能值应为多少？

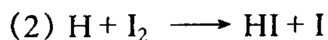
(4) 从粘度法测得 $D(HI) = 435$ pm，请求 HI 分解反应在 700 K 时之 k 值。

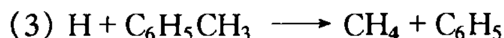
[(1) $0.273\ dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$，(2) 1.90×10^{-10}m，(3) $175\ kJ \cdot mol^{-1}$，(4) $7.53 \times 10^{-2} mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$]

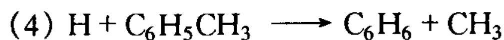
5. 请估计下列元反应之热效应 ΔH_m，并求算正、逆反应之活化能 E_a 及 E'_a。已知键能数据如下：

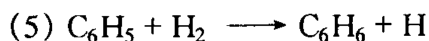
键　型	I—I	H—I	H—H	C—H	C—C
键能 ε/$kJ \cdot mol^{-1}$	151	297	435	414	347


(1) $I + H_2 \longrightarrow HI + H$


(2) $H + I_2 \longrightarrow HI + I$


(3) $H + C_6H_5CH_3 \longrightarrow CH_4 + C_6H_5$


(4) $H + C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_6 + CH_3$

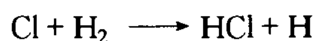

(5) $C_6H_5 + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + H$

[

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
E_a/$kJ \cdot mol^{-1}$	153	7.5	18	18	42
E'_a/$kJ \cdot mol^{-1}$	15	154	85	85	21
$\Delta_r H_m$/$kJ \cdot mol^{-1}$	138	−146	67	67	21

]

6. 根据下列已知条件，计算 500 K 时反应



$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$$

之 $\Delta^{\ne} S^{\ominus}_{m,c}$ 值及 A 值。已知氢的 $\Theta_r = 85.38$ K，$\Theta_v = 598.7$ K，氯的基态简并度 $g_c(0) = 2J + 1 = 4$（基态电子 $2p_{3/2}$）；估计过渡态为线形分子 Cl…H…H，而且 H…H的 $r_1 = 0.092$ nm、$\omega_1 = 560\ cm^{-1}$，H…Cl 振动是二度简并，且 $r_2 = 0.145$ nm，$\omega_2 = 1\,460\ cm^{-1}$；假定电子配分函数为 2，$A$ 值实验测定为 $8 \times 10^{10}\ mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$。

[$A = 2.28 \times 10^{11} mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$，$\Delta^{\ne} S^{\ominus}_{m,c} = -55.6\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]

7. 双分子元反应按过渡态理论处理得速率常数 k_{TST}，如果按双原子反应处理即得碰撞理论的速率常数 k_{SCT}，P 因子可表示为 $P \approx A_{TST}/A_{SCT}$。如单位体积的分子配分函数的数量级 $f_t \sim 10^{10}$、$f_r \sim 10$、$f_v \sim 1$，请导出下列反应 P 因子公式并估算数量级。

(1) 原子 + 线性双原子分子 ⟶ 线性过渡态

(2) 线性双原子分子 + 线性双原子分子 ⟶ 线性过渡态

(3) 线性分子 + 非线性分子 ⟶ 非线性过渡态

[(1) $(f_v/f_r)^2$，10^{-2}；(2) $(f_v/f_r)^4$，10^{-4}；(3) $(f_v/f_r)^4$，10^{-4}]

8. 元反应 $Br(g) + Cl_2(g) \longrightarrow (Br—Cl—Cl)^{\ne}(g) \longrightarrow BrCl(g) + Cl(g)$，设过渡态为线性，其转动惯量 $I^{\ne} = 1.14 \times 10^{-44}\ kg \cdot m^2$，振动波数 $\omega_1 = 190\ cm^{-1}$，$\omega_2 = 110\ cm^{-1}$（二度简并），电子处于基态且简并度 $g_e^0 = 4$，反应物 $I(Cl_2) = 1.15 \times 10^{-45} kg \cdot m^2$，$\omega(Cl_2) = 550\ cm^{-1}$，Br(g)电子处于基态，$g_e^0(Br) = 4$。请计算该反应在 298 K 时之指前因子 A。[$3.02 \times 10^9\ mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$]

9. 气相双分子反应 $NO + ClNO_2 \longrightarrow NO_2 + ClNO$ 之实验数据如下：

T/K	300	311	323	334	344
$10^{-7}k/mol^{-1} \cdot cm^3 \cdot s^{-1}$	0.79	1.25	1.64	2.56	3.40

(1) 请按公式 $k = AT\exp(-E_0/RT)$ 处理上数据，求算活化能和指前因子。

(2) 求该元反应之活化熵 $\Delta^{\ne} S_m$ 并指明其标准态。

(3) 若以 $1\ mol \cdot dm^{-3}$ 为标准态，则 $\Delta^{\ne} S_m^{\ominus}$ 又将为何值？

(4) 若气体体积由 $1\ cm^3$ 膨胀到 $1\ dm^3$ 时，熵值增加多少？与 $\Delta^{\ne} S^{\ominus}_m$ 是否一致？为什么？

(5) 请推导 $\Delta^{\ne} S^{\ominus}_{m,c} = \Delta^{\ne} S^{\ominus}_{m,p} - \Delta^{\ne} nR\ \ln(c^{\ominus}RT/p^{\ominus})$。当 $T = 300$ K，

$p^{\ominus}=100\ \text{kPa}$时，求 $\Delta^{\ne}S_{m,p}^{\ominus}$。

[(1) 26.1 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$9.1\times10^{8}\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$；(2) $-43.4\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$c^{\ominus}=1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$；(3) $-101\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$；(4) $\Delta S_m=57.4\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\approx\Delta^{\ne}S_{m,2}^{\ominus}-\Delta_r S_{m,1}^{\ominus}$；(5) $\Delta^{\ne}S_{m,p}^{\ominus}=-127\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]

10. 实验测得丁二烯气相二聚反应的速率常数为

$$k=9.2\times10^{9}\exp\left(-\frac{12\ 058\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{T}\right)\text{cm}^{3}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

(1) 已知此反应 $\Delta S^{\ne}=-60.79\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。试用过渡态理论求算此反应在 600 K 时的指前因子 A，并与实验值比较。

(2) 已知丁二烯的碰撞直径 $D=0.5$ nm，试用碰撞理论求算此反应在600 K 时的 A 值。解释二者计算的结果。

[(1) $6.16\times10^{10}\text{cm}^{3}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$，(2) $1.62\times10^{14}\text{cm}^{3}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]

11. 对于乙酰胆碱及乙酸乙酯在水溶液中的碱性水解反应，298 K 下，实验测得其活化焓分别为 48.5、49.0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，活化熵分别为 −85.8、−109.6 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。试问何者水解速率更大？大多少倍？由此可说明什么问题？

[21.4]

12. 丙黄原酸离子在乙酸缓冲溶液中反应，有一元反应 $A^{-}+H^{+}\longrightarrow P$，30 ℃附近速率常数之实验表示式为

$$k_2=(2.05\times10^{13})\exp\{-8\ 681\ \text{K}/T\}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$$

请求 30 ℃时该元反应之 $\Delta^{\ne}H_m^{\ominus}$ 及 $\Delta^{\ne}S_{m,c}^{\ominus}$。

[$69.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$-25\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]

13. F_2 与 IF_5 气相双分子缔合反应活化能 $E_a=58.6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，在 65 ℃时，$k_2=7.84\times10^{-3}\ \text{kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$，求算 $\Delta^{\ne}H_m^{\ominus}$、$\Delta^{\ne}S_{m,p}^{\ominus}$、$\Delta^{\ne}S_{m,c}^{\ominus}$。

[$51.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$-96.6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，$-68.9\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]

14. 在水中进行硝基甲烷溴化作用，为研究动力学同位素效应，采用不同的反应物硝基甲烷，其中有一为氘化的，实验测定 298 K 时速率常数 $k(\text{H})/k(\text{D})\approx4.3$ 倍，设力常数 $k_f(\text{C—H})=450\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，试求理论上之 $k(\text{D})/k(\text{H})$。

[0.156]

15. 已知不同压力下之表观速率常数 k，结果如下：

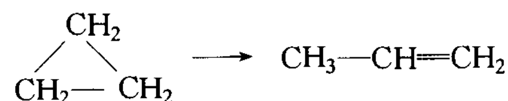
p_a/kPa	1.30	12×10^{-3}
k/s^{-1}	2.50×10^{-4}	2.0×10^{5}

请求算 Lindmann 单分子反应历程中分子活化步骤速率常数。

[1.9×10^{-6} $Pa^{-1}\cdot s^{-1}$]

16. 对于 CH_3NC 异构化反应 $CH_3NC \longrightarrow CH_3CN$，单分子反应速率常数 k_u 下降至 $k_u/k_\infty=0.5$ 时的压力正好是 $p=9.33$ kPa(温度 $T=503$ K)。试计算此压力时的 k_3 值(设 $D=0.45$ nm)。　[6.15×10^8 s^{-1}]

17. 环丙烷气相异构化反应是一级反应：



实验测得在 743～792 K 范围内，k 与 T 的关系为

$$\lg(k_\infty/s^{-1})=15.17-1.420\times10^4\ K/T$$

不同压力时的 k 值为

p/kPa	11.2	4.53	1.47	0.81	0.39
$10^4k/s^{-1}$	2.98	2.82	2.23	2.00	1.54
p/kPa	0.18	0.076	0.023	0.016	0.009
$10^4k/s^{-1}$	1.30	0.857	0.485	0.392	0.303

(1) 按 Lindamann 历程，计算 $T=750$ K 时各元过程的速率常数 k_1、k_2 及 k_3。其中 k_2 可以按强碰撞理论计算，且环丙烷的碰撞直径 $D=0.5$ nm。

(2) 根据以上的结果，请写出理论上 k 与 p 之关系式，并作理论的和实验的 $1/k$ 对 $1/p$ 图，以期进行对比。

[(1) $k_1=1.4\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$，$k_2=4.07\times10^9\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$，$k_3=1.22\times10^7$；$mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$(2) $k_u^{-1}=5.81\times10^3+4.44\times10^6(p/Pa)^{-1}$]

16 链反应动力学

§16.1 链反应的特性

链反应是在气相或液相中进行的一种特殊的复杂反应。在链反应中，反应的中间物多半是自由基、原子或离子等高活性物质。在元反应步骤中，在生成产物的同时又产生另一个活性中间物。例如，在不太高的温度以及无杂质（特别是 O_2 和 H_2O）存在下，气相中 H_2+Cl_2 生成 HCl 的反应的中间物是 Cl 和 H 原子，它们可进行如下的反应：



$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H \tag{1}$$



$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl \tag{2}$$

显然，在反应(1)及(2)中，中间物并不消失，而是交替生成并可持续反复进行，形成一个反应链。如果没有什么途径能使 Cl 或 H 自反应体系中永远消失，反应(1)和(2)可以一直进行到使原料 H_2 和 Cl_2 消耗殆尽。如果有下列反应发生：



$$Cl + Cl + M \longrightarrow Cl_2 \tag{3}$$

则反应(1)和(2) 的交替发生以及 HCl 的生成将被阻止。反应体系中第一个 Cl 原子可由热碰撞或光致 Cl_2 的解离而产生，前者是双分子反应。



$$Cl_2 \xrightarrow[M]{h\nu} Cl + Cl \tag{4}$$

在这个反应例子中，活性中间物 Cl 和 H 被称为链的传递物，反应(4)称为链的引发反应，反应(1)和(2)则称为链的传递反应，反应(3) 称为链的终止反应。这三类反应构成链反应的组成部分，也决定了链反应的特殊性质。

自由基的高反应性能和它在持续反应中不会消失这两个特点，使得链反应在化学中是非常普遍的，我们将看到，热解反应、聚合反应、燃烧和爆炸反应等都带有链反应的特征。

§16.2 H_2+Br_2反应

1906年，Bodenstein和Lind[①]在473 K～573 K温度范围内研究$H_2+Br_2 \longrightarrow 2HBr$反应时发现，与$H_2+I_2 \longrightarrow 2HI$反应不同，反应$H_2+Br_2$没有简单级数，而反应$H_2+I_2 \longrightarrow 2HI$是一个气相二级反应。对$H_2+Br_2$反应，他们由实验得到如下的速率方程：

$$r=\frac{d[HBr]}{dt}=\frac{A[H_2][Br_2]^{1/2}}{1+B\dfrac{[HBr]}{[Br_2]}} \qquad (16.2.1)$$

式中A和B在温度一定时为常数。式(16.2.1)的特点是，反应产物HBr的浓度出现于速率方程的分母中，说明产物HBr对反应有阻制作用。当反应初始时，$[HBr] \ll [Br_2]$，式(16.2.1)变为

$$r=\frac{d[HBr]}{dt}=A[H_2][Br_2]^{1/2}$$

这时反应显示为1.5级反应。

为了解释式(16.2.1)，曾提出了下列的链反应机理：



$$Br_2+M \xrightarrow{k_1} Br+Br+M \qquad (1)$$



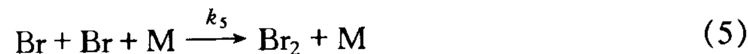
$$Br+H_2 \xrightarrow{k_2} HBr+H \qquad (2)$$



$$H+Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr+Br \qquad (3)$$



$$H+HBr \xrightarrow{k_4} H_2+Br \qquad (4)$$



$$Br+Br+M \xrightarrow{k_5} Br_2+M \qquad (5)$$

反应(1)为引发反应，产生体系中第一个中间物Br原子。反应(2)和(3)是链的持续反应，一个自由基Br在反应中产生另一个自由基H和产物HBr。反应(5)

① Bodenstein M, Lind S C. Zeit Physik Chemie, 1906, 57:168

是链的终止反应，使传递物 Br 消失，不能进行反应(2)，它是反应(1)的逆反应，而且显然是一个三分子反应。反应(4)是反应(2)的逆反应，它显示了产物 HBr 的阻制作用。

如果反应经历很短的初始阶段后可以进入稳态，可对链的传递物 Br 和 H 作稳态近似：

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[M][Br_2] - k_2[H_2][Br] + k_3[Br_2][H] - 2k_5[M][Br]^2 + k_4[HBr][H] = 0 \qquad (16.2.2)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[H_2][Br] - k_3[Br_2][H] - k_4[HBr][H] = 0 \qquad (16.2.3)$$

由式(16.2.2)和式(16.2.3)，可得稳态时：

$$k_1[M][Br_2] = k_3[M][Br]^2 \qquad (16.2.4)$$

式(16.2.4)表示，达到稳态时，链的引发速率与链的断链速率相等。这时，体系中链的数目不变，这样的链反应称为直链反应。

由式(16.2.4)及式(16.2.3)，可以求出链传递物的稳态浓度：

$$[Br]_{SS} = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} [Br_2]^{\frac{1}{2}} \qquad (16.2.5)$$

$$[H]_{SS} = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{k_2[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \qquad (16.2.6)$$

反应的速率 r 为

$$\begin{aligned} r = \frac{d[HBr]}{dt} &= k_2[H_2][Br] + k_3[Br_2][H] - k_4[HBr][H] \\ &= 2k_3[Br_2][H] \\ &= 2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_4}{k_3}\frac{[HBr]}{[Br_2]}} \end{aligned} \qquad (16.2.7)$$

式(16.2.7)的形式与 Bodenstein 从实验得到的结果相同，说明所拟的链式机理是合理的。对比式(16.2.7)与式(16.2.1)可得：

$$A = 2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad B = \frac{k_4}{k_3} \qquad (16.2.8)$$

通过式(16.2.8)和其它方法，可以求出链反应中各元反应的速率常数。因

为 $\frac{k_1}{k_5}=K_1$ 是 Br_2 分子解离平衡常数，它可以通过热力学方法或统计力学计算求出，因而可以得到 $k_2=\frac{A}{2K_1}$。同理，$\frac{k_2}{k_4}=K_2$ 为反应(2)的平衡常数，因而 k_4 也可以求出，故可得 $k_3=\frac{k_4}{B}$，但是 k_1 和 k_5 必须通过其它方法得出。例如，用光解 Br_2 分子代替热引发反应可以求出 k_1 和 k_5。

为什么在 H_2+Br_2 的链式反应机理中不考虑反应(3)的逆反应？为什么不考虑下列的链终止反应？

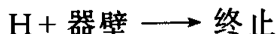


$$H+Br \longrightarrow HBr \tag{6}$$



$$H+H \longrightarrow H_2 \tag{7}$$

反应(2)是一个吸热反应，$\Delta H^{\ominus}\approx 68\ kJ\cdot mol^{-1}$，其活化能至少等于 $68\ kJ\cdot mol^{-1}$。而其逆反应为一放热反应，活化能较小，在链反应中能作出贡献。但反应(3)是较强的放热反应，$\Delta H^{\ominus}\approx -176\ kJ\cdot mol^{-1}$，因此其逆反应的活化能至少等于 $176\ kJ\cdot mol^{-1}$，故其对反应的贡献可以忽略。由于反应(3)的速率远大于反应(2)，$k_3 \gg k_2$，所以在反应体系中，$[Br]_{SS} \gg [H]_{SS}$，因此链终止反应(6)及(7)可以略去。应当指出，链终止反应的性质也影响链反应动力学速率方程的形式。另外，反应(5)、(6)及(7)均为气相中的链终止反应，当反应压力很低，以致传递物的平均自由程与容器尺寸相仿时，还可出现传递物扩散到器壁上的链终止，例如，



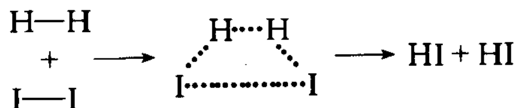
$$H+器壁 \longrightarrow 终止$$

§16.3　H_2+X_2 反应的比较

气相碘化氢生成反应 $H_2+I_2 \longrightarrow 2HI$ 是一个二级反应，

$$\frac{d[HI]}{dt}=k[H_2][I_2]$$

1959 年以前，它被普遍认为是一个通过梯形过渡态的双分子反应：



1959年,Sullivan[①]由实验证明,高温热反应与常温光致反应有同样的机理,即自由基(I原子)反应,而不是分子之间的直接反应。1965年[②]提出的分子轨道对称守恒原理认为,形成梯形过渡态不符合轨道对称性守恒,有很高的活化能,不易进行。H_2+I_2 是否像 H_2+Br_2 那样能以链反应形式进行?假设HI的生成是链反应,则应有



$$I_2 \longrightarrow I+I \tag{1}$$



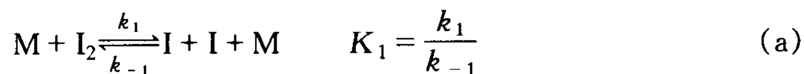
$$I+H_2 \longrightarrow HI+H \tag{2}$$



$$H+I_2 \longrightarrow HI+I \tag{3}$$

………………

但反应(2)是一个吸热132 kJ·mol^{-1}的强吸热反应,它的活化能至少等于132 kJ·mol^{-1},如此高的活化能使反应(2)在热反应中难于进行。因此,在引发反应(1)之后的第一个传递反应就不能进行,因而反应链不会产生。有证据指出,在反应(1)之后进行的是一个有共线过渡态 I…H…H…I 的三分子反应(b):



$$M+I_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} I+I+M \qquad K_1=\frac{k_1}{k_{-1}} \tag{a}$$

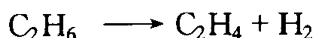


$$I+I+H_2 \xrightarrow{k_2} 2HI \tag{b}$$

反应(b)与 $I+H_2 \longrightarrow HI+H$ 不同,它是一个放热反应(158 kJ·mol^{-1})。根据平衡假设,上述反应机理能给出二级反应的动力学特征。

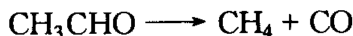
§16.4 有机物的链式热解

许多有机物,如某些烃类、醛类或醚类化合物,其热分解反应都是通过自由基的链反应历程来完成的。例如,乙烷的高温热解:



$$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4+H_2$$

和乙醛的热分解:



$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4+CO$$

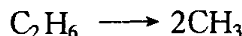
① Sullivan J H. J Chem Phys, 1959,30:1292,1577

② Woodward R B and Hoffmann R. J Am Chem Soc, 1965,87:395

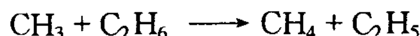
因此它们的反应历程并不像上面的计量式所表示的那样简单。对于乙烷的高温热解来说，C_2H_4 和 H_2 是主要产物，但也有少量甲烷(CH_4)产生。当反应深度进行时，即当生成物乙烯的量逐渐积累时，由于可能发生聚合和某些分解反应，生成物变得非常复杂，例如可以产生痕量的丙烷和丙烯，以及含 C_4 和 C_6 的烃类。不同的有机物的分解反应，它们的反应历程当然有显著的不同，但也有很多共同之点。Rice 和 Herzfeld 曾对有机物热分解的链式历程作过总结，虽然不同的有机物分解时不一定完全按照这个历程进行，但它对解释复杂的生成物分布和与实验结果比较等方面是很有启发性的。

Rice 和 Herzfeld① 提出链式有机物热分解反应历程，其主要点如下：

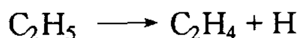
(1) 引发反应。反应物分子在它的最弱的键上分解产生原始的自由基。以乙烷为例，根据键能数据，$D_{C-C}=347\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，$D_{C-H}=415\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，故乙烷热分解反应的原始自由基当自下列反应产生：


$$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3$$

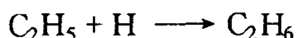
(2) 持续反应。原始自由基中的一个自母体分子夺取氢原子，形成一较小的饱和分子和一个新的自由基。例如


$$CH_3+C_2H_6 \longrightarrow CH_4+C_2H_5$$

对于 $R—CH_2—CH_2$型自由基，它可以自动地分解出乙烯分子而趋于稳定化，例如


$$C_2H_5 \longrightarrow C_2H_4+H$$

(3) 断链反应。断链发生于自由基的复合或歧化反应。例如

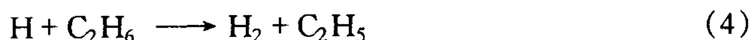

$$C_2H_5+H \longrightarrow C_2H_6$$

根据这个历程，可拟出乙烷热解的最简单化的历程：


$$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3 \qquad (1)$$


$$CH_3+C_2H_6 \longrightarrow CH_4+C_2H_5 \qquad (2)$$


$$C_2H_5 \longrightarrow C_2H_4+H \qquad (3)$$


$$H+C_2H_6 \longrightarrow H_2+C_2H_5 \qquad (4)$$


$$C_2H_5+H \longrightarrow C_2H_6 \qquad (5)$$

由反应(1)产生的 CH_3 很快地与乙烷反应(2)面产生 C_2H_5。因此，反应(1)和

① Rice F O and Hevzfeld K F. J Am Chem Soc,1934,56:284

(2)可以认为是引发反应,反应链是由 C_2H_5 及 H 传递的,故反应(3)和(4)为持续反应,反应(5)为双分子断链反应。稳态近似给出总反应速率方程:

$$r = -\frac{d[C_2H_6]}{dt}$$

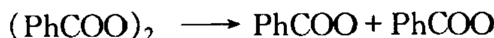
$$= \left(\frac{k_1k_2k_4}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}}[C_2H_6] + 3k_1[C_2H_6]$$

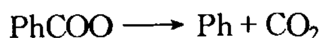
上式第二项的数值甚小,只有第一项的百分之几,这说明一个复杂的链反应如何能表现为具有简单级数的反应。

当然,要解释实验所发现的乙烷热解的所有复杂现象,上述历程可能是过于简化了,但其主要部分是正确的,进一步的校正只需要增补一些必要的反应。

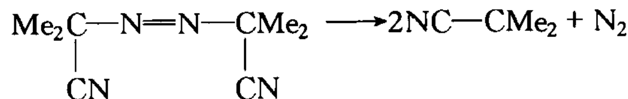
§16.5 自由基加成聚合反应

乙烯类单体的加成聚合反应是典型的、由自由基引发的聚合反应。这类反应的引发往往是通过外加的引发剂来实现的。例如,作为热引发剂有

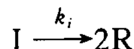




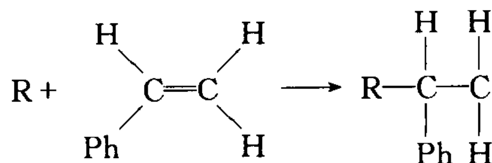
而作为光化学引发剂,如



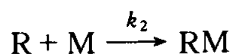
上述引发过程都可简写为



I 代表外加引发剂,R 代表产生的自由基,如 Ph 或 Me_2C—CN,这样产生的自由基 R 可以按下式引发苯乙烯单体的聚合反应:

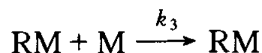


这个反应以后可简写为



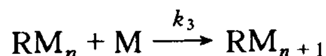
$$\mathrm{R} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_2} \mathrm{RM}$$

M 代表单体苯乙烯分子,自由基 RM 或按下式进行传递反应:



$$\mathrm{RM} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_3} \mathrm{RM}$$

…………………



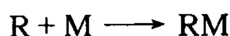
$$\mathrm{RM}_n + \mathrm{M} \xrightarrow{k_3} \mathrm{RM}_{n+1}$$

这里我们假定,所有的链的持续反应都有相同的反应速率常数 k_3。这个假定在自由基 RM_n 的链很长时是对的。

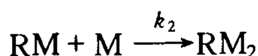
根据上面的分析,可以把聚合反应的历程归纳成:



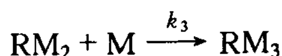
引发反应　　$\mathrm{I} \xrightarrow{k_1} \mathrm{R}$



$$\mathrm{R} + \mathrm{M} \longrightarrow \mathrm{RM}$$

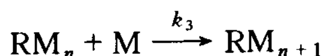


传递反应　　$\mathrm{RM} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_2} \mathrm{RM}_2$

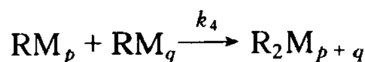


$$\mathrm{RM}_2 + \mathrm{M} \xrightarrow{k_3} \mathrm{RM}_3$$

…………………



$$\mathrm{RM}_n + \mathrm{M} \xrightarrow{k_3} \mathrm{RM}_{n+1}$$



终止反应　　$\mathrm{RM}_p + \mathrm{RM}_q \xrightarrow{k_4} \mathrm{R}_2\mathrm{M}_{p+q}$

这里,p 和 q 可以是大于等于 1 的任何整数值,即链终止反应原则上可以无限多个。假定所有的链终止反应也均有相同的反应速率常数 k_4。

在这个反应中,聚合速率显然可借助于单体 M 在链增长反应中的消耗速率来表示。这样,这个聚合反应的速率方程为

$$\begin{aligned}-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{M}]}{\mathrm{d}t} &= k_3[\mathrm{RM}][\mathrm{M}] + k_3[\mathrm{RM}_2][\mathrm{M}] + \cdots \\ &= k_3[\mathrm{M}]\{[\mathrm{RM}] + [\mathrm{RM}_2] + \cdots\} \\ &= k_3[\mathrm{M}]\sum_{n=1}^{\infty}[\mathrm{RM}_n]\end{aligned}$$

根据稳态近似,可以得出:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{R}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{I}] - k_2[\mathrm{R}][\mathrm{M}] = 0 \qquad (16.5.1)$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{RM}]}{\mathrm{d}t}=k_2[\mathrm{R}][\mathrm{M}]-k_3[\mathrm{RM}][\mathrm{M}]-k_4[\mathrm{RM}]\sum_{n=1}^{\infty}[\mathrm{RM}_n]=0$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{RM}_2]}{\mathrm{d}t}=k_3[\mathrm{RM}][\mathrm{M}]-k_3[\mathrm{RM}_2][\mathrm{M}]-k_4[\mathrm{RM}_2]\sum_{n=1}^{\infty}[\mathrm{RM}_n]=0$$

…………………………………………

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{RM}_n]}{\mathrm{d}t}=k_3[\mathrm{M}][\mathrm{RM}_{n-1}]-k_3[\mathrm{M}][\mathrm{RM}_n]+k_4[\mathrm{RM}_n]\sum_{n=1}^{\infty}[\mathrm{RM}_n]=0$$

把这些稳态方程相加,可以消去所有的传递反应速率,因而仍可得到引发反应速率与断链反应速率相等的关系:

$$k_1[\mathrm{I}]-k_4\left\{\sum_{n=1}^{\infty}[\mathrm{RM}_n]\right\}^2=0 \tag{16.5.2}$$

由式(16.5.2),求出稳态浓度:

$$\sum_{n=1}^{\infty}[\mathrm{RM}_n]=\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}}[\mathrm{I}]^{\frac{1}{2}}$$

将此式代入式(16.5.1),得到聚合反应的速率方程:

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{M}]}{\mathrm{d}t}=k_3\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}}[\mathrm{M}][\mathrm{I}]^{\frac{1}{2}} \tag{16.5.3}$$

这个结果说明,聚合反应对单体来说是一级反应,而对引发剂 I 而言,则是 0.5 级反应,这是因为引发剂分解为两个自由基 R。总的来说,这个聚合反应是 1.5 级反应。由活化能的定义可知,聚合反应的活化能 E_a 等于:

$$E_a=E_3+\frac{1}{2}(E_1-E_4)$$

链终止反应的活化能 E_4 是很小的,因为链终止反应在聚合反应中速率很快,几乎常常是扩散控制的。

§16.6 平 均 链 长

在链反应中,一个很有用的参量是平均链长$\langle l\rangle$,尤其是对于聚合反应。$\langle l\rangle$的定义是:

$$\langle l\rangle=\frac{\text{链的传递速率}}{\text{链的引发速率}} \tag{16.6.1}$$

$\langle l \rangle$代表一个传递物相应的平均传递步骤数目。由于在直链反应中，引发速率等于终止速率，式(16.6.1)也可以写为

$$\langle l \rangle = \frac{\text{链的传递速率}}{\text{链的终止速率}} \qquad (16.6.2)$$

对于上节的苯乙烯聚合反应，根据式(16.6.2)，

$$\langle l \rangle = \frac{k_3[\mathrm{M}]\sum_{n=1}^{\infty}[\mathrm{RM}_n]}{k_4\left\{\sum_{n=1}^{\infty}[\mathrm{RM}_n]\right\}^2}$$

根据式(16.5.2)，

$$\sum_{n=1}^{\infty}[\mathrm{RM}_n] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}}[\mathrm{I}]^{\frac{1}{2}}$$

故有

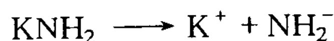
$$\langle l \rangle = k_3(k_1 k_4)^{-\frac{1}{2}}\frac{[\mathrm{M}]}{[\mathrm{I}]^{\frac{1}{2}}} \qquad (16.6.3)$$

从式(16.6.3)可以知道温度对平均链长的影响。如果认为反应(1)、(3)和(4)的指前因子的数值不相上下，则式(16.6.3)变为

$$\langle l \rangle = \exp\left\{-\frac{E_3 - \frac{1}{2}(E_1 + E_4)}{RT}\right\}\frac{[\mathrm{M}]}{[\mathrm{I}]^{\frac{1}{2}}}$$

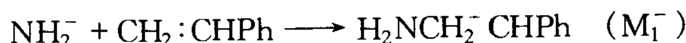
式中 E_1、E_3 及 E_4 为相应反应的活化能，因为 E_4 很小，故 $E_3 - \frac{1}{2}(E_1 + E_4) > 0$，所以$\langle l \rangle$将随温度增加而加长。但是，在苯乙烯的另一种聚合反应——离子聚合过程中，情况正好相反。

在离子聚合反应中不存在自由基，聚合是由阴/阳离子引发的。苯乙烯的阴离子聚合是在液氨中进行的，引发剂是 KNH_2。



$$\mathrm{KNH_2} \longrightarrow \mathrm{K^+ + NH_2^-}$$

下面的过程是：



$$\mathrm{NH_2^- + CH_2{:}CHPh \longrightarrow H_2NCH_2^-CHPh} \quad (\mathrm{M_1^-})$$

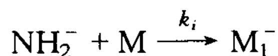


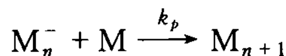
$$\mathrm{M_1^- + CH_2{:}CHPh \longrightarrow M_2^-}$$

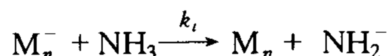


$$\mathrm{M_n^- + CH_2{:}CHPh \longrightarrow M_{n+1}^-}$$

由于聚合物都是带电荷的,因而聚合物重合使链中止是不可能的。在完全无外加物质的情况下,链终止反应可借助溶剂的质子交换来完成。所以聚合过程可以表示为







式中 k_i、k_p 和 k_t 分别为链引发、传递和终止反应的速率常数,根据稳态近似,有

$$k_i[NH_2][M] = k_t[M_n^-][NH_3]$$

因此

$$[M_n^-] = \frac{k_i}{k_t}\cdot\frac{[NH_2^-][M]}{[NH_3]}$$

而聚合反应的速率为

$$r = -\frac{d[CH_2=CHPh]}{dt} = k_p[M_n^-][M]$$

$$= \frac{k_p k_i}{k_t}\cdot\frac{[NH_2^-][M]^2}{[NH_3]}$$

$$E_a = E_p + E_i - E_t$$

平均链长为

$$\langle l \rangle = \frac{k_p[M_n^-][M]}{k_t[M_n^-][NH_3]}$$

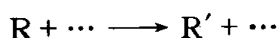
$$= \frac{k_p}{k_t}\frac{[M]}{[NH_3]}$$

$$\approx \exp\left\{-\frac{E_p - E_t}{RT}\right\}\cdot\frac{[M]}{[NH_3]}$$

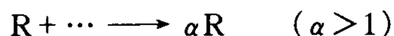
由于传递反应很快,E_p 很小,故上式意味着降低温度将产生较长的聚合物链。

§16.7 支链反应

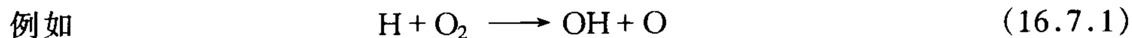
在直链反应中,链的传递反应总具有下列的普遍形式:



这里一个自由基R的消失只产生一个自由基R′(R′也可以与R相同),因而在传递过程中自由基的数目不变。但是,在某些情况下,链反应的传递反应中消失一个自由基也可产生多于一个的自由基。



$$R + \cdots \longrightarrow \alpha R \qquad (\alpha > 1)$$



例如
$$H + O_2 \longrightarrow OH + O \qquad (16.7.1)$$



$$O + H_2 \longrightarrow OH + H \qquad (16.7.2)$$

在反应(16.7.1)和(16.7.2)中,一个自由基消失导致两个自由基生成,因而 $\alpha=2$。这样的反应称为支化反应,α 称为支化系数。由支化反应主导的链反应称为支链反应。

支化反应是一个自由基的增殖过程,这与原子核反应中一个中子产生三个新中子相似。这里一个初始的H原子能给出三个H。如果体系中没有能消失H的过程,反应(1)和(2)的交替进行将使H的数目呈指数地增加(图16.7.1)。

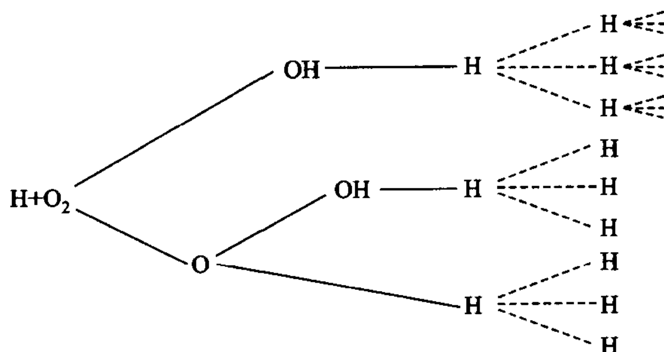


图16.7.1 支化反应示意图

反应 $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ 是一个典型的支链反应。当按化学计量数之比的氢和氧混合气在一定温度下发生反应,其反应速率随压力的变化出现如图16.7.2所示的特点。

在775 K,当体系的初始压力 p_0 由低压(如267 Pa)逐渐增大时,反应速率相应稳步地增加,当 $p=p_{\mathrm{I}}$ 时,反应速率突然增快,瞬时完成,发生爆炸。在反应器大小及表面性质相同时,该实验结果可重复得到。

在同样温度下,当反应体系的压力由高压(如26.7 kPa)逐渐降低时,反应速率也随之稳步地降低,然而当 p 降低至 p_{II} 时,反应又以爆炸速率瞬时完成。p_{I} 和 p_{II} 分别称之为爆炸下限和上限。当始压低于爆炸下限、高于爆炸上限时,反应以有限速率进行,存在稳态。当压力高于爆炸下限或低于爆炸上限时,

反应以爆炸形式瞬时完成，稳态不复存在。

实验结果指出，还存在一个爆炸第三限 $p_{\text{Ⅲ}}$。当反应始压高于 $p_{\text{Ⅲ}}$ 时，反应也以爆炸形式进行。

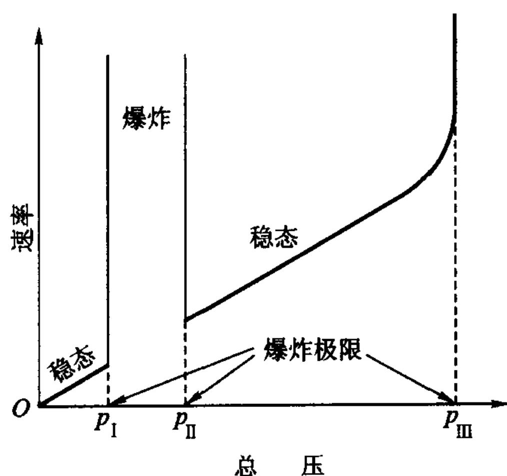


图 16.7.2 爆炸极限示意图

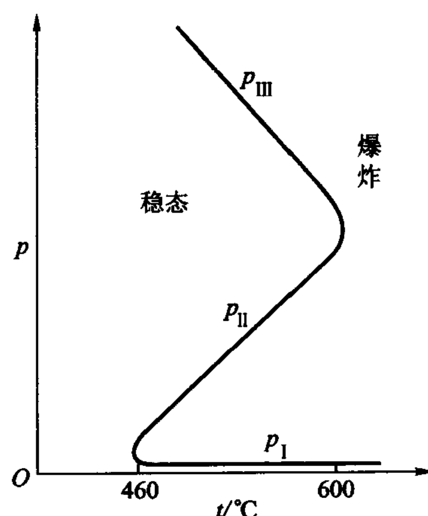


图 16.7.3 爆炸极限与温度关系图 (H_2-O_2)

改变体系温度，分别测定 $p_{\text{Ⅰ}}$、$p_{\text{Ⅱ}}$ 及 $p_{\text{Ⅲ}}$，作 p 界限 - T 图，如图 16.7.3。由图可知，下限随温度升高而降低，不过变化幅度极小，上限则随温度升高而升高。高于 873 K 时，任何始压均爆炸。$p_{\text{Ⅰ}}$ 及 $p_{\text{Ⅱ}}$ 所包围的爆炸区犹如一个半岛，故称为爆炸半岛。

H_2 和 O_2 反应的历程很复杂，其中有些细节至今尚不能完全确定。下面举出的历程组成一个可能性很大的支链反应历程：



$H_2+M \longrightarrow H+H+M$ 引发反应

$OH+H_2 \longrightarrow H_2O+H$ 传递反应

$H+O_2 \longrightarrow OH+O$
$O+H_2 \longrightarrow OH+H$ } 支化反应

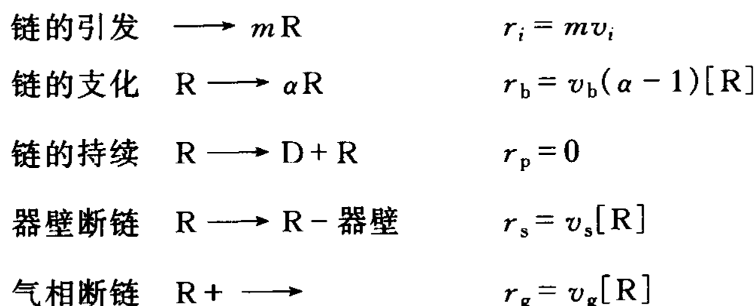
$H \longrightarrow H_{吸附}$
$OH \longrightarrow OH_{吸附}$ } 器壁链终止

$H+O_2+M \longrightarrow HO_2+M$ 气相终止

$HO_2 \longrightarrow HO_2$ (吸附) 器壁终止

$HO_2+H_2 \longrightarrow H_2O+OH$ 传递反应

为了阐明支链反应的规律，以下列简化了的支链反应历程模式为讨论对象。反应速率以自由基的产生或消耗表示。



链的引发	$\longrightarrow m\mathrm{R}$	$r_i = mv_i$
链的支化	$\mathrm{R} \longrightarrow \alpha\mathrm{R}$	$r_\mathrm{b} = v_\mathrm{b}(\alpha - 1)[\mathrm{R}]$
链的持续	$\mathrm{R} \longrightarrow \mathrm{D} + \mathrm{R}$	$r_\mathrm{p} = 0$
器壁断链	R ⟶ R－器壁	$r_\mathrm{s} = v_\mathrm{s}[\mathrm{R}]$
气相断链	$\mathrm{R} + \longrightarrow$	$r_\mathrm{g} = v_\mathrm{g}[\mathrm{R}]$

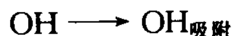
稳态时，

$$mv_\mathrm{i} + v_\mathrm{b}(\alpha - 1)[\mathrm{R}] - (v_\mathrm{g} + v_\mathrm{s})[\mathrm{R}] = 0$$

$$[\mathrm{R}] = \frac{mv_i}{(v_\mathrm{s} + v_\mathrm{g}) - v_\mathrm{b}(\alpha - 1)} \tag{16.7.3}$$

由于[R]总是大于或等于零，故式(16.7.3)中的分母也恒大于零或等于零。当支化反应速率不大，则链终止反应有可能使体系中的自由基浓度控制在较低的水平，这样就可能像直链反应中那样建立稳态，这相当于式(16.7.3)中$(v_\mathrm{s} + v_\mathrm{g}) > v_\mathrm{b}(\alpha - 1)$；但如支化反应速率很快，链终止反应速率跟不上，自由基浓度按指数规律无限倍增，这时，不管反应时间多长，也达不到稳态，从而反应不断加速，以致发生爆炸。显然，在式(16.7.3)中，如果在某些压力和温度条件下，$(v_\mathrm{g} + v_\mathrm{s}) = v_\mathrm{b}(\alpha - 1)$，则[R]将为无限大，反应速率也将为无限大，因而可发生爆炸。

图 16.7.2 和图 16.7.3 中的爆炸界限现象也可由以上所述而得到解释。在 775 K，没有爆炸发生，除非压力超过 p_I，在如此低压下，链的传递物的平均自由程与容器尺寸相当，因而大部分自由基都在器壁上消失，如



$$\mathrm{OH} \longrightarrow \mathrm{OH}_{吸附}$$

这相当于式(16.7.3)中 $v_\mathrm{s} > v_\mathrm{g}$，如果 $v_\mathrm{s} > (\alpha - 1)v_\mathrm{b}$，则虽然 $H_2 + O_2$ 反应以链式进行，但不能产生自由基的指数性增殖，反应以有限速率进行。随着压力升高，器壁链终止速率降低，而支化速率反而增加，自由基迅速增殖，反应速率猛增，直至提高始压至 p_I 时，$v_\mathrm{s} = (\alpha - 1)v_\mathrm{b}$，$[\mathrm{R}] \rightarrow \infty$，发生爆炸。这就是 p_I 与容器尺寸和器壁的性质密切相关的原因。

虽然爆炸发生于始压大于 p_I，但当压力增高至 p_II 以上时，爆炸反而不会发生。这第二个爆炸界限 p_II 很少受容器的影响，但受温度的影响大。在高压下，反应(16.7.1)有两个反应通道，除支化反应外，还可以发生以下三分子反应：



$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2 + M \qquad (16.7.4)$$

但产生的 HO_2 比较稳定,活性不高,因而大部分在器壁上消失。在达到某一高压时,三分子反应(16.7.4)在与反应(16.7.1)的竞争中占了上风,以致支链反应在一定程度上让位给反应(16.7.4),因而爆炸不会产生。由于三分子反应有不大的负活化能,因此,温度升高,反应速率降低。在高温时,需要更高的压力才能达到 $v_g > (\alpha - 1) v_b$。

图 16.7.3 中还出现一个爆炸极限 $p_{Ⅲ}$,在第三爆炸极限上的爆炸是热爆炸。它是由于一个放热反应在无法散热的情况下进行的:反应热使反应气体的温度猛烈上升,而温度又使这个放热反应的速率再按指数定律上升,从而反应中放出的热量也跟着上升。这样的恶性循环会使反应速率几乎毫无止境地倍增下去,并导致爆炸,这样发生的爆炸称为热爆炸。

值得指出,在有关手册中还有另一种爆炸低限与高限,不过这是指组成混合气体的体积比例。在低限与高限之间,混合气体可成为可爆气;而在限外,则不会发生爆炸。例如,当 H_2 按体积分数 4%～94% 与 O_2 混合时,就成为可爆气(点着后,可发生爆炸);但当混合气体中 H_2 的含量在 4% 以下或 94% 以上时,就不会发生爆炸。这里,4% 和 94% 分别称为 H_2 在 O_2 中的爆炸低限和高限。

H_2 在空气中也有两个爆炸极限,低限为 4.1%,而高限为 74%。

除 H_2 以外的其它可燃气体,在空气中也都有一个这样的爆炸低限和高限。表 16.7.1 中给出若干种可燃气体在空气中的爆炸极限。这些数据都是在仪器

表 16.7.1 若干可燃气体在空气中的爆炸极限

可燃气体	在空气中的爆炸极限/%	
	低限	高限
H_2	4	74
NH_3	16	27
CS_2	1.25	44
CO	12.5	74
CH_4	5.3	14
C_2H_6	3.2	12.5
C_3H_8	2.4	9.5
C_4H_{10}	1.9	8.4
C_5H_{12}	1.6	7.8
C_6H_{14}	1.3	6.9
C_2H_4	3.0	29
C_2H_2	2.5	80
C_6H_6	1.4	6.7
CH_3OH	7.3	36
C_2H_5OH	4.3	19
$(C_2H_5)_2O$	1.9	48
$CHCOOC_2H_5$	2.1	8.5

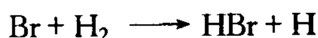
中测定的，它们在化学和化工实践中很有参考价值。

参考资料及课外阅读资料

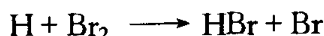
1. Эмануэль Н М. Химмическая Кинемика. 化学动力学．陈国亮等译．上海：上海科学技术出版社，1962
2. Dainton F S. Chain Reactions, An Introduction. Methuen & Co. 1956
3. Logan S R. Foundamentals of Chemical Kinetics. Longman, 1996
4. Nicholas J 著．化学动力学：气体反应的近代综述．吴树森译，陆兆锷校．北京：高等教育出版社，1987
5. Espenson J H. Chemical Kinetics & Reaction Mechanisms. New York: McGraw-Hill Book Company, 1981
6. 高盘良．直链反应历程的推测．化学通报，1986，1:47

习　题

1．对于 $H_2 + Br_2$ 反应的两个链传递过程：



$$Br + H_2 \longrightarrow HBr + H$$

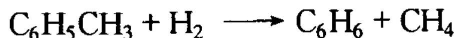


$$H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br$$

它们的活化能经测定分别为 76 $kJ \cdot mol^{-1}$和 4.0 $kJ \cdot mol^{-1}$。

在 550 K，H_2 和 Br_2 的计量混合物中，估算 Br 的稳态浓度比 H 的稳态浓度大多少倍。[～10^6 倍]

2．甲苯临氢脱烷基反应为

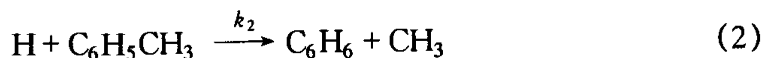


$$C_6H_5CH_3 + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + CH_4$$

若此反应按下述历程进行：



$$H_2 + M \xrightarrow{k_1} H + H + M \qquad (1)$$



$$H + C_6H_5CH_3 \xrightarrow{k_2} C_6H_6 + CH_3 \qquad (2)$$



$$CH_3 + H_2 \xrightarrow{k_3} CH_4 + H \qquad (3)$$



$$H + H + M \xrightarrow{k_4} H_2 + M \qquad (4)$$

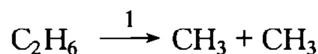
试证明，苯的生成速率可用下式表示：

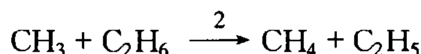
$$\frac{d[C_6H_6]}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}}[H_2]^{\frac{1}{2}}[C_6H_5CH_3]$$

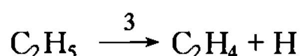
若键能 $D_{C_6H_5-CH_3}=380\ kJ\cdot mol^{-1}$，$D_{H-H}=431\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta H_2=-37.4\ kJ\cdot mol^{-1}$，试估算反应(1)、(2)和(4)的活化能，并求出反应的表观活化能 E_a。

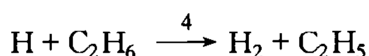
$[E_a=284\ kJ\cdot mol^{-1}]$

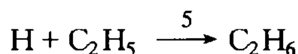
3. 乙烷高温裂解按下给机理进行：









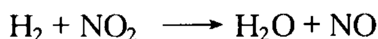


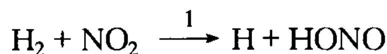
求出产物乙烯的生成速率的表示式。$[r=(k_1k_3k_4/k_5)^{\frac{1}{2}}[C_2H_6]]$

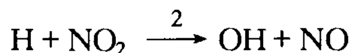
4. 对气相反应：

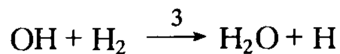
$$H_2+NO_2 \longrightarrow H_2O+NO$$

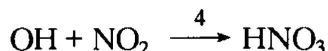
曾建议是通过下列机理进行的，











试证明，此反应机理将给出下面的速率方程：

$$\frac{d[H_2O]}{dt}=k'[H_2]^2$$

并解释为什么速率方程中不包括 NO_2。

5. 碘与乙烷反应：$I_2+C_2H_6 \longrightarrow C_2H_6I+HI$。尽管 C_2H_6I 能缓慢分解产生 C_2H_4+HI，但一般情况下可忽略此副反应。今在 550～600 K 范围内测得速率为

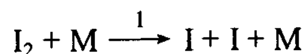
$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt}=k_{表}[I_2]^{\frac{1}{2}}[C_2H_6]\quad (k_{表}\text{ 单位为 }kPa^{-\frac{1}{2}}\cdot s^{-1})$$

且

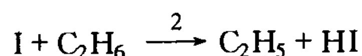
$$\lg k_{表} = 13.08 - \frac{180\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}{2.3\ RT}$$

已知反应 $I_2 \rightleftharpoons 2I$ 的 $\Delta_r H_m^{\ominus} = 138\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，$\Delta_r S_m^{\ominus} = 104\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$（550～600 K，压力为 101.32 kPa）。

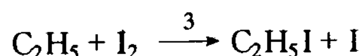
(1) 请证明，下述反应历程所得的速率方程与实验结果一致。



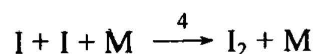
$$I_2 + M \xrightarrow{1} I + I + M$$



$$I + C_2H_6 \xrightarrow{2} C_2H_5 + HI$$



$$C_2H_5 + I_2 \xrightarrow{3} C_2H_5I + I$$



$$I + I + M \xrightarrow{4} I_2 + M$$

(2) 求 k_2 的 Arrhenius 表示式。

[$\lg k_2 = 10.36 - 1.11 \times 10^5\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}/2.3RT$]

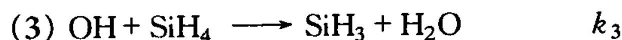
6. 硅烷 SiH_4 被 N_2O 氧化的反应曾根据实验提出下述链反应机理：



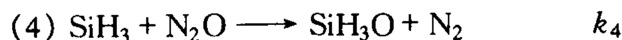
(1) $N_2O \longrightarrow N_2 + O$　　k_1



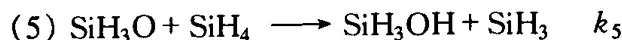
(2) $O + SiH_4 \longrightarrow SiH_3 + OH$　　k_2



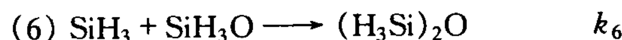
(3) $OH + SiH_4 \longrightarrow SiH_3 + H_2O$　　k_3



(4) $SiH_3 + N_2O \longrightarrow SiH_3O + N_2$　　k_4



(5) $SiH_3O + SiH_4 \longrightarrow SiH_3OH + SiH_3$　　k_5



(6) $SiH_3 + SiH_3O \longrightarrow (H_3Si)_2O$　　k_6

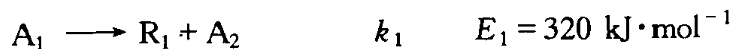
当 k_1、k_6 相比较而言是很小时，请根据上述反应机理导出实验所得速率方程：

$$-\frac{d[SiH_4]}{dt} = k[N_2O][SiH_4]^{\frac{1}{2}}$$

式中 $k = (k_1 k_4 k_5 / k_6)^{\frac{1}{2}}$，并由此请导出表观活化能与各元反应活化能之关系为

$$E_a = \frac{1}{2}(E_1 + E_4 + E_5 - E_6)$$

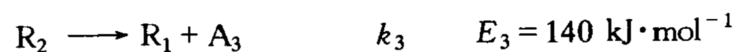
7. 有机化合物热分解的链反应历程如下：



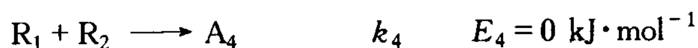
$A_1 \longrightarrow R_1 + A_2$　　k_1　　$E_1 = 320\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$



$R_1 + A_1 \longrightarrow R_1H + R_2$　　k_2　　$E_2 = 40\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$



$R_2 \longrightarrow R_1 + A_3$　　k_3　　$E_3 = 140\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$



$R_1 + R_2 \longrightarrow A_4 \qquad k_4 \qquad E_4 = 0\ kJ \cdot mol^{-1}$

此处,R 表示高活性的自由基,A 表示稳定分子。对于某一长链有机化合物的分解反应,请推导其反应速率方程,并求表观活化能。

$\{[k_1k_2k_3/(2k_4)]^{\frac{1}{2}}[A_1], 250\ kJ \cdot mol^{-1}\}$

8. 下列链反应历程:



① $M_1 \longrightarrow R_1 + M_2 \qquad k_1$



② $R_1 + M_1 \longrightarrow R_1H + R_2 \qquad k_2$



③ $R_2 \longrightarrow R_1 + M_3 \qquad k_3$



④ $R_1 + R_2 \longrightarrow M_4 \qquad k_4$



⑤ $2R_1 \longrightarrow M_5 \qquad k_5$



⑥ $2R_2 \longrightarrow M_6 \qquad k_6$

式中 R_1、R_2 为中间物(自由基),M_1 为反应物,M_2、M_3、M_4、M_5 及 M_6 为产物,反应①、③为单分子反应。

(1) 如果活化能 $E_1 = 334.7\ kJ \cdot mol^{-1}$,$E_2 = 41.8\ kJ \cdot mol^{-1}$,$E_3 > E_1$,请对此反应链长的长短进行评论,并请选择上述条件下一个主要的断链反应,说明理由,且此反应服从一级反应之规律。(以 $d[M_1]/dt$ 为反应速率)

(2) 如果要以反应④成为主要断链反应之一,请说明 $E_3 \leqslant 195.5\ kJ \cdot mol^{-1}$ ($T = 891\ K$,$p_{M_1} = 13.3\ kPa$,$E_2 = 41.8\ kJ \cdot mol^{-1}$,$A_2 = 10^7\ mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$,$A_3 = 10^{13} s^{-1}$)。

$[(1)\ -d[M_1]/dt = 2k_1[M_1]]$

9. 设想的丙酮热解反应历程及各基元反应的活化能数据如下:

反应历程	$E_i/kJ \cdot mol^{-1}$
$CH_3COCH_3 \xrightarrow{k_1} CH_3 + CH_3CO$	290
$CH_3COCH_3 + CH_3 \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3COCH_2$	63
$CH_3COCH_2 \xrightarrow{k_3} CH_3 + CH_2CO$	200
$CH_3 + CH_3COCH_2 \xrightarrow{k_4} CH_3COC_2H_5$	33

(1) 此反应历程预示的主要产物是什么?

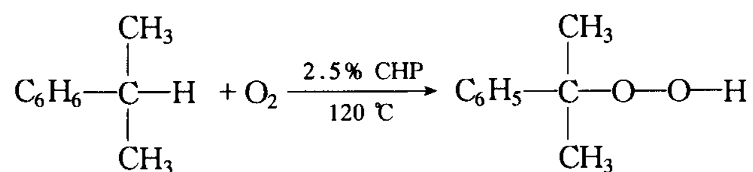
(2) 试证明甲烷的生成速率对丙酮而言是一级反应,而且反应速率常数为

$$k = (k_1k_2k_3/2k_4)^{1/2}$$

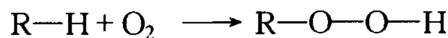
(3) 求出表观活化能 E_a。

$[260\ kJ \cdot mol^{-1}]$

10. 异丙苯氧化为过氧化氢异丙苯(CHP)的反应式为



或简写为



下表中,E_i 表示正向元反应的活化能,E'_i 表示逆向元反应的活化能。请证明该反应的速率方程应为下式,并求算其反应的表观活化能。

$$\frac{d[CHP]}{dt}=k_{表}[RH][CHP]^{\frac{1}{2}}$$

反应历程	$\frac{\Delta H_i}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta E_i}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta E'_i}{kJ\cdot mol^{-1}}$
链引发			
$ROOH \longrightarrow RO\cdot + HO\cdot$	150	150	0
$RO\cdot + RH \longrightarrow ROH + R\cdot$	-104	16.7	121
$HO\cdot + RH \longrightarrow H_2O + R\cdot$	-104	16.7	121
链持续			
$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2$	-8.2	8.2	16.4
$RO_2\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$	-104	16.7	121
断链			
$2RO_2 \longrightarrow ROOR + O_2$	-355	0	355

$[r=k_5(2k_1/k_6)^{\frac{1}{2}}[RH][CHP]^{\frac{1}{2}},E_a=91.7\ kJ\cdot mol^{-1}]$

17 催化反应动力学

§17.1 催化作用与催化剂

众所周知,催化作用与人类的生产活动以致生活有着密切的关系。据统计,80%~90%化工生产过程中的化学反应与催化作用有关。例如,合成氨,石油加工中的裂化、加氢、脱硫,高分子材料的合成……。由于催化剂的应用,使许多新的反应得以工业化,从而提供了日益增多的产品。由于反应速率和反应条件的改变,从而提高了生产效率和产品质量,充分地利用了资源。催化科学之深入于生命现象的研究,是近几十年来发展的新方向。如超音速喷气燃料之光解产物氯原子催化同温层(10~50 km 高空)中臭氧的分解,改变了来自太阳的紫外线幅照量,据研究这是局部地区皮肤癌患者增多的原因。至于酶催化过程的研究,对于揭示生命现象、人工合成蛋白质,或者仿照酶催化的人工固氮等,已越来越显示出研究催化作用的重要性,催化作用的研究已成为近代化学的一个极为重要的方向。

概括来说,催化是对化学反应速率的一种作用,反应物种以外的少量其它组分能引起反应速率的显著变化,而这些物种在反应终了时,不因反应而改变其数量和化学性质,我们称这类作用为催化作用,而能产生这种作用的物种被称之为催化剂。由此不难理解,催化作用有正负之分,这视催化剂对反应速率是加速还是减慢而定。一般而言,人们感兴趣的是正催化作用。然而,负催化作用有时也具有积极的意义,如橡胶的防老化、金属的防腐蚀、燃烧作用中的防爆震等。有人认为,负催化剂应称为阻化剂。

在高分子聚合反应中,有时往往加人少量“引发剂”,以提高反应速率。然而它在反应以后,既改变了化学形态,又被消耗。显然,引发剂不属于催化剂之列。有时,反应产物对该反应也能起催化作用,这称为自催化作用。

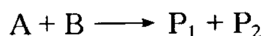
催化作用按催化剂和反应物所存在的相而言，可分为均相催化、复相催化和相转移催化。在均相催化反应中，催化剂和反应物在同一相中。在复相催化反应中，反应物与催化剂不在同一相中，反应在相的交界面上进行。在相转移催化中，催化剂通过一种反应物转移到第二种反应物所在的相中起作用。

§17.2　催化作用的基本特征

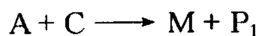
催化作用的实质是提供一条活化能比非催化过程的活化能小的反应途径，因而使反应速率增快。因此，催化作用根本上是反应历程的改变。

由于催化剂本身在反应终了时组成及数量不变，因而它必须参与反应，而又在反应中复生。下面给出一个催化反应最简单的图式，可与非催化反应历程对比。

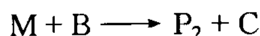
非催化历程　　　　　　催化历程



$A + B \longrightarrow P_1 + P_2$



$A + C \longrightarrow M + P_1$



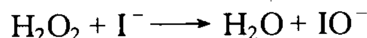
$M + B \longrightarrow P_2 + C$

式中，A、B 为反应物，P_1、P_2 为生成物，M 为中间物，C 为催化剂。例如

非催化反应　　　　　　催化历程



$2H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2$



$H_2O_2 + I^- \longrightarrow H_2O + IO^-$



$IO^- + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2 + I^-$

而其活化能变化情况如下所示：

催化剂	无	I^-	Pt(胶态)	酶
E_a/kJ·mol^{-1}	75	59	50	25

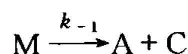
在室温下，当活化能从 75 kJ·mol^{-1} 降至 25 kJ·mol^{-1}时，若指前因子相近，反应速率增加 10^9。

图 17.2.1 示出两种历程时，反应进程中能量变化的情形。

若某一反应 $A \longrightarrow P$ 为非催化历程时，反应速率 $r_0 = k_0[A]$，那么当催化剂存在时，其反应历程至少应为



$A + C \xrightarrow{k_1} M$



$M \xrightarrow{k_{-1}} A + C$

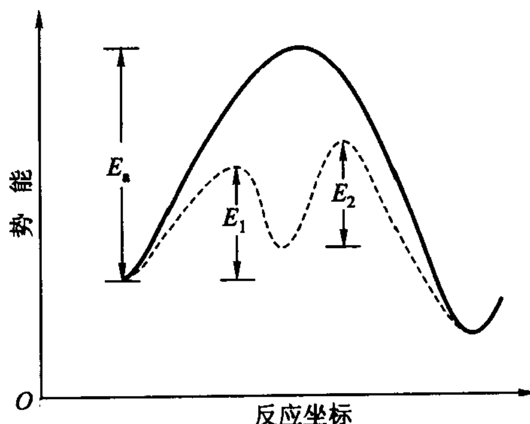
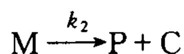


图 17.2.1　反应进程中能量的变化

（实线为非催化历程，虚线为催化历程）



$$M \xrightarrow{k_2} P + C$$

催化反应速率 r_c 可用稳态近似或平衡假设求得：

$$r_c = k_c[A][C]$$

若体系中催化与非催化两种反应历程同时存在，其总反应速率为 r，则

$$\begin{aligned} r &= r_0 + r_c \\ &= (k_0 + k_c[C])[A] \\ &= k[A] \end{aligned} \tag{17.2.1}$$

$$k = k_0 + k_c[C] \tag{17.2.2}$$

根据式(17.2.1)及式(17.2.2)，当催化作用存在时，反应速率常数由催化与非催化两部分组成；但由于 $k_c \gg k_0$，且[C]在反应过程中保持不变(据催化剂定义)，故一般可认为 $k \approx k_c[C]$，即非催化反应速率的贡献与催化反应比较往往可忽略不计。

应当指出，催化剂之加入，虽然能显著地改变反应速率，但不能改变体系的热力学平衡。

根据热力学第二定律，$\Delta G = -RT\ln K_a + RT\ln Q$，由于 ΔG 是状态函数，故当始终态确定时(即 Q 已知)，ΔG 不因途径而易其值，因而平衡常数也不会改变，平衡也决不会在同样条件下因加入催化剂而改变，催化剂的作用只在于改变达到平衡的速率。以 $H_2 + O_2$ 体系而言，在无催化剂时，只有在高温下才能以可观的速率进行；常温常压下，尽管它在热力学上很有利，但静置几十年也可能看不到有产物生成。但当加入少量铂黑，反应在一刹那即告完成。这就给我们以启示：在热力学原理许可时，催化剂可使反应在较低的温度、压力下顺利进行。

既然催化剂不能改变平衡位置，那么，它就应当对正向反应及逆向反应都有加速作用。因此，正反应催化剂在同样条件下，也必然是逆反应催化剂。事实正是如此，许多脱氢催化剂同时也是加氢催化剂；某种酶是蛋白质水解为氨基酸的催化剂，那么该种酶也是氨基酸缩合为该蛋白质的催化剂。应该指出：只有在平衡时，正逆反应速率才同样被加速，即平衡时，正逆反应速率在催化剂的作用下仍然相等；如果远离平衡态，在催化剂参与下，正逆反应速率可能相差很大；此外，正逆反应的有利温度范围也往往不同。因此，对正反应具有活性的催化剂，在相应的条件下，对逆反应可能不显活性。

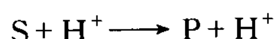
§17.3 酸碱催化

酸碱催化反应可在均相中进行，也可在复相中进行。在这一节中只讨论均

相酸碱催化反应，因为它是研究最早和最多的反应类型之一。

在液相中，不乏以酸为催化剂的例子，如蔗糖水解、缩醛水解、Beckmann 重排反应等。以碱为催化剂的例子，如醇醛缩合反应、Cannizaro 反应等。还有很多反应同时受酸和碱的催化，如乙醛水合、$RCONH_2$ 和 RCN 的水解（R 为烃基）等。

在均相催化反应中，往往把反应物称为底物，用字母 S 来表示。对于酸催化，可用下面的通式表示：



$$S + H^+ \longrightarrow P + H^+$$

反应的速率方程总可以表示为

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{H^+}[S][H^+] \tag{17.3.1}$$

式中 k_{H^+} 因为下面要叙述的原因，被称为特殊酸催化速率常数。由于在反应过程中$[H^+]$并不变化，故可令

$$k_{表} = k_{H^+}[H^+] \tag{17.3.2}$$

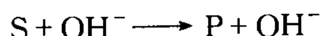
$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{表}[S]$$

$k_{表}$ 是实验测量的假一级速率常数。k_{H^+} 可通过 $k_{表}$ 对 pH 作图求出。对式(17.3.2)两端取对数：

$$\lg k_{表} = \lg k_{H^+} - pH$$

由上式可见，如果是特殊酸催化，$\lg k_{表}$ − pH 图的直线斜率为 −1，其截矩即为 $\lg k_{H^+}$。

对于碱催化反应同样可表示为



$$S + OH^- \longrightarrow P + OH^-$$

反应的速率方程为

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{OH^-}[S][OH^-] \tag{17.3.3}$$

依同样的理由，k_{OH^-} 被称为特殊碱催化速率常数，而且

$$k_{表} = k_{OH^-}[OH^-] \tag{17.3.4}$$

如果是在水溶液中，$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$，$K_w$ 为水的离子积。式(17.3.4)变为

$$k_{表} = k_{OH^-}\frac{K_w}{[H^+]}$$

$$\lg k_{表}=\lg k_{OH^-}-14+pH \qquad (17.3.5)$$

式(17.3.5)指出,若反应是特殊碱催化,则 $\lg k_{表}$ - pH 图的直线斜率为 1,pH=14 处的直线截距为 $\lg k_{OH^-}$。

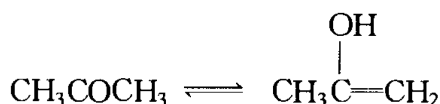
丙酮卤化反应既可以被特殊酸催化,也可以被特殊碱催化。



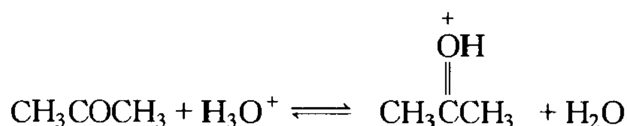
其速率方程为 $-\frac{d[CH_3COCH_3]}{dt}=k[CH_3COCH_3][H^+(或\ OH^-)]$

反应速率与卤素浓度无关。

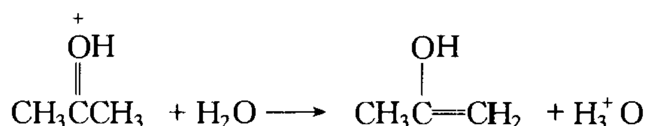
像其它有 α-氢原子的酮一样,丙酮在溶液中发生烯醇化过程,这个过程是被酸和碱催化的,



丙酮不能与卤素反应,但烯醇能与卤素很快发生反应。在酸性溶液中,烯醇化的第一步是在羰基氧上的快速和可逆的质子加成:

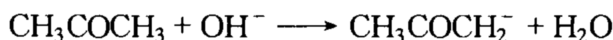


而后生成烯醇,同时甲基失掉一个质子:

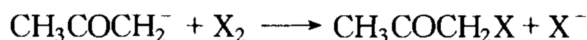


由于烯醇化是速控步,而烯醇和卤素的反应是在速控步之后进行,因此$[X_2]$不在速率方程中出现。

丙酮卤化被碱催化时的速控过程是由碱中移去一个质子:



产生的 $CH_3COCH_2^-$ 再与卤反应:



由丙酮卤化反应可以看出,酸催化的实质是把酸的质子转移到底物,碱催化涉及到碱接受来自底物的质子。因此,凡是在溶液中能给出质子的物质,即广义酸(或称 Brösted 酸)原则上都能起酸催化作用,而凡是在溶液中能接受质子的物质(即广义碱,或称 Brösted 碱)都能起碱催化作用。如果以 HA 代表广义酸,A

代表广义碱，则催化反应的速率方程可以写为

$$-\frac{d[S]}{dt}=[S]\{k_0+k_{H^+}[H^+]+k_{OH^-}[OH^-]+k_{HA}[HA]+k_A[A]\} \tag{17.3.6}$$

式中 $k_{HA}[HA]$代表广义酸催化的贡献，$k_A[A]$代表广义碱催化的贡献。k_0 一般都称为非催化反应速率常数，严格而论，它是溶剂对催化反应的贡献。

一般情况下，式(17.3.6)中各项并不是都有同样贡献，而是其中某一项或几项起主要作用。例如，当只有特殊酸和碱催化为主要贡献时，式(17.3.6)变为

$$\begin{aligned}-\frac{d[S]}{dt}&=[S]\{k_0+k_{H^+}[H^+]+k_{OH^-}[OH^-]\}\\&=[S]\{k_0+k_{H^+}[H^+]+k_{OH^-}K_w[H^+]^{-1}\}\\&=k_{表}[S]\end{aligned}$$

式中，$k_{表}=k_0+k_{H^+}[H^+]+k_{OH^-}\cdot K_w[H^+]^{-1}$，为假一级速率常数。把 lg $k_{表}$ 对 pH 作图，得到图 17.3.1，图中曲线分三部分。当 pH 很小时，k 中第二项有主要贡献，斜率为 −1；高 pH 时，$k_{表}$ 中第三项为主要贡献，斜率为 1。在这两个区域之间，$k_{表}$ 中第一项起主要作用，斜率为 0(图 17.3.1 中 c)。

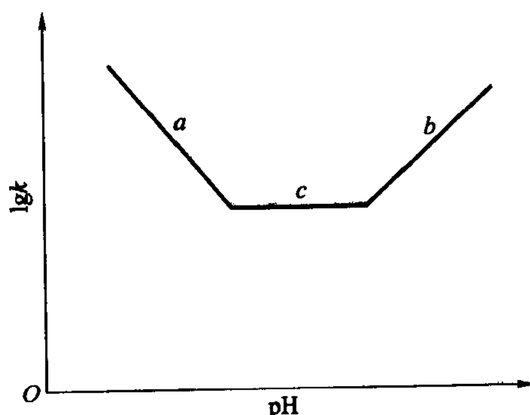


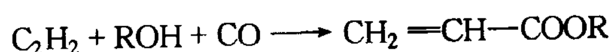
图 17.3.1　特殊酸和碱催化的 lg $k_{表}$ − pH 图

§17.4　络合催化

关于溶液中的催化，近几十年来有较大发展的是均相络合催化。催化剂是以金属为活性中心的无机或有机金属络合物，由于这种催化具有速率高、选择性好等优点，目前已在聚合、氧化、还原、异构化、环化、羟基化等反应中得到广泛应用，此类催化反应主要有下列三种类型。

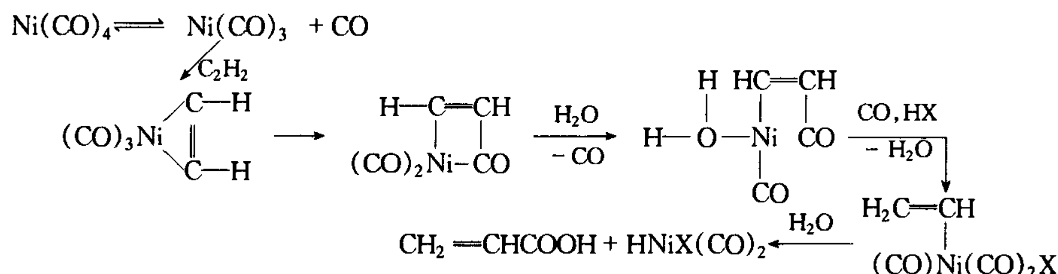
1. 羟基化法(OXO 法)

这是端烯烃(或炔烃)与 CO 反应合成直链结构的高级醇(或酯)采用的方法。如反应



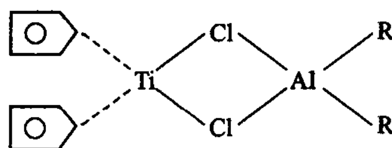
$$C_2H_2+ROH+CO\longrightarrow CH_2{=}CH{-}COOR$$

使用的催化剂如 $Ni(CO)_4$,其反应过程为

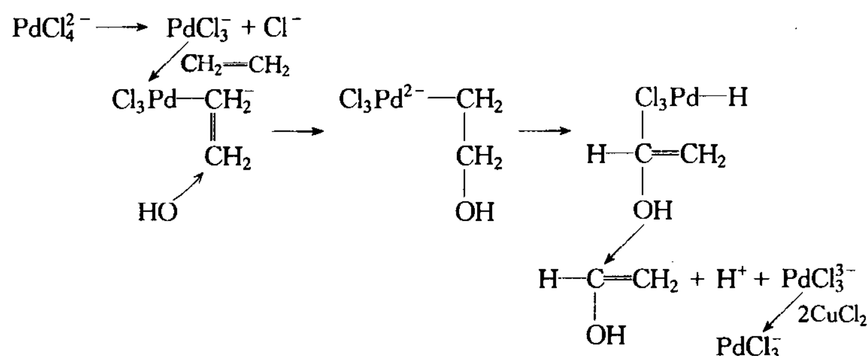


2. Ziegler－Natta 法

这是将有机金属络合物催化剂用于烯烃聚合过程。最早使用过 $TiCl_4$ 和烷基铝为催化剂,在反应过程中生成具有催化活性的复杂的络合物。例如,在 $Ti(C_5H_5)_2Cl + RAlCl_2$ 催化体系中,已证明生成 Ti + Al 复核络合物的结构:



用钯盐为催化剂,使乙烯氧化为乙醛,即是其法的一例。据研究认为,乙烯的氧化发生在 Pd 催化剂的配位核上,如



由上不难了解:在络合催化过程中,或者催化剂本身是络合物,或者是反应历程中催化剂与反应物生成络合物。因此,在研究此类催化反应时,除了用前面介绍过的催化作用基本规律外,尚需应用络合物化学的理论和方法。

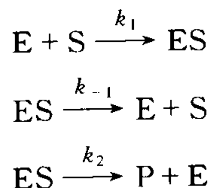
§17.5 酶 催 化

与生命现象关系密切的反应大多是酶催化反应。酶是一种蛋白质分子,是由氨基酸按一定顺序聚合起来的大分子,有些酶还结合了一些金属,如过氧化氢

分解酶含有铁,分解二氧化碳的酶含有铬,固氮酶含有铁、钼、钒等金属离子。由于酶分子大小约为 3～100 nm,因此酶催化反应就催化剂的大小而言,已属于均相催化与复相催化的过渡范围。

酶催化反应的特点之一是有高度的选择性。例如,脲酶仅仅能迅速地将尿素转化为氨及二氧化碳,而对其它反应从来没有催化活性。就选择性来说,酶超过了最好的人造催化剂。其次,酶催化反应的催化效率高,比一般的无机或有机催化剂有时高出亿倍,乃至十万亿倍。例如,一个过氧化氢分解酶的分子能在 1 秒钟内分解十万个过氧化氢分子;而石油裂解所使用过的硅酸铝催化剂在 773 K条件下,约 4 秒钟才分解一个烃分子。第三是酶催化反应所需的条件温和,一般在常温常压下就能进行。以合成氨为例,工业合成需高压($\sim 3\times10^5$ Pa)、高温(~770 K)及特殊设备,且生成氨的效率低(7% ～10%),而某些植物茎部的固氮生物酶能在常温常压下固定空气中的氮,且将它还原成氨。第四是酶反应历程的复杂性,其具体表现为反应速率方程复杂、对酸度和离子强度十分敏感、与温度关系密切,这就增加了研究酶催化反应的困难性。如何模拟自然界中生物酶的催化剂,是当前科学中的一大课题。

最简单的酶催化反应历程是由 Michaelis 和 Menten 提出的。这个历程已经在复杂反应那一章中提到过。它的主要步骤为底物(S)和酶(E)的活性中心首先生成 ES 络合物,然后 ES 分解为产物:



$$\mathrm{E+S}\xrightarrow{k_1}\mathrm{ES}$$

$$\mathrm{ES}\xrightarrow{k_{-1}}\mathrm{E+S}$$

$$\mathrm{ES}\xrightarrow{k_2}\mathrm{P+E}$$

稳态近似求出络合物 ES 的稳态浓度:

$$[\mathrm{ES}]_{\mathrm{SS}}=\frac{k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}]}{k_{-1}+k_2}=\frac{[\mathrm{E}][\mathrm{S}]}{\dfrac{k_{-1}+k_2}{k_1}}=\frac{[\mathrm{E}][\mathrm{S}]}{K_{\mathrm{M}}}\tag{17.5.1}$$

式中 $K_{\mathrm{M}}=\dfrac{k_{-1}+k_2}{k_1}$,称为 Michaelis 常数,[E]为酶在反应液中尚未与底物结合的游离 E 浓度。因为实验上容易知道的是加入的酶的总浓度$[\mathrm{E}]_0$,我们利用式(17.5.1)和下列关系求出以$[\mathrm{E}]_0$代替[E]的关系式:

$$[\mathrm{E}]_0=[\mathrm{E}]+[\mathrm{ES}]$$

所以
$$[E]=\frac{[E]_0}{1+\frac{[S]}{K_M}} \tag{17.5.2}$$

故
$$[ES]=\frac{[E]_0[S]}{K_M+[S]} \tag{17.5.3}$$

酶催化反应的速率为

$$\begin{aligned} r &= \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} \\ &= k_2[SE] \\ &= \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M+[S]} \end{aligned} \tag{17.5.4}$$

r 随[S]的变化如图 17.5.1 所示。当$[S]\to\infty$，$r=r_{max}=k_2[E]_0$，故式(17.5.4)可以改写为

$$r=r_{max}\frac{[S]}{K_M+[S]} \tag{17.5.5}$$

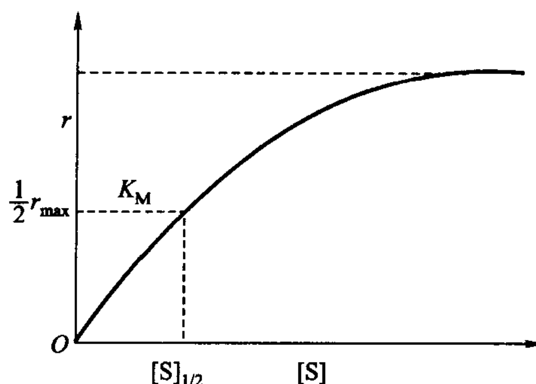


图 17.5.1 酶催化反应速率与底物浓度之关系

当 $r=\frac{1}{2}r_{max}$，$[S]_{1/2}=K_M$，这就是说，反应速率降到最大速率 r_{max} 的一半时，Michaelis 常数等于那时底物 S 的浓度。

从实验数据求 K_M 更方便的方法是把式(17.5.5)改为线性公式，即以$\frac{1}{r}$作为$\frac{1}{[S]}$的函数，

$$\frac{1}{r}=\frac{K_M}{r_{max}[S]}+\frac{1}{r_{max}} \tag{17.5.6}$$

式(17.5.6)称为 Lineweaver－Burk 方程。把$\frac{1}{r}$对$\frac{1}{[S]}$作图得一直线，其斜率为$\frac{K_M}{r_{max}}$，截距为$\frac{1}{r_{max}}$。

在生物化学中，常使用络合物 ES 解离平衡常数 $K_d=\frac{k_{-1}}{k_1}$，容易看出，Michaelis 常数 K_M 并不等于 K_d。只有当 $k_{-1}\gg k_2$ 时，K_M 才等于 K_d。

酶的许多重要反应并不完全遵循简单的 Michaelis－Menten 历程。但是，借助于现代高速计算机，即使上述图解法行不通，我们也能对照实验数据校核复杂机理。

§17.6　自催化——振荡反应

有时,反应的产物之一也能对该反应起催化作用,这称为自催化作用,其特点是反应开始有一诱导期。随着反应产物的积累,反应速率随时间递增,经过一最大速率点后,由于反应物浓度的消耗,反应速率下降。一个最常见的例子是用 $KMnO_4$ 溶液滴定草酸溶液。开始几滴 $KMnO_4$ 滴入时并不立即褪色,但滴定至以后阶段,褪色显著变快,因为产物 Mn^{2+} 对 $KMnO_4$ 还原有催化作用。

对于反应 $A \longrightarrow B+C$,最简单可能的自催化历程是:



$$A+B \longrightarrow B+B+C \tag{17.6.1}$$

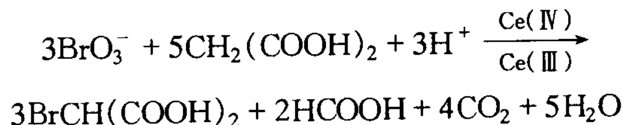
如果令 A 的初始浓度为 a,时间为 t 时它的浓度为 $a-x$,则此反应的速率方程为:

$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)x \tag{17.6.2}$$

显然,当 $x=\frac{a}{2}$ 时反应速率为最大。不过严格而论,当 $t=0$ 时并无 B 存在,$x=0$,反应速率为零,需要外加定量的 B 反应才能进行。

自催化反应的存在是化学振荡反应得以发生的必要条件。在复杂反应中,我们曾多次成功地用稳态近似的原理来处理反应的中间物。但是,在某些类型的反应中,尽管反应物浓度随反应进行不断下降,自由能降低,但反应中间物却不服从稳态近似原则,而是其浓度围绕稳态值(实际上此稳态不可达)呈现一种不稳定的振荡现象。此时,中间物的浓度随时间的推移发生持续的振荡,出现无数次的极大和极小点(见图 17.6.1)。理论和实验均证明,要发生持续的振荡现象,除了体系存在如 $A+B \longrightarrow B+B$ 这样的自催化型反应(也称反馈型反应)外,还需要反应体系是开放的和远离平衡态的体系。

化学振荡可以是复相的,也可以是均相的。在许多催化氧化过程中都曾观察到化学振荡。例如,CO 的催化氧化反应。又如,在水溶液中 $KBrO_3$ 氧化丙二酸 $CH_2(COOH)_2$ 的反应被金属氧化还原催化剂催化,即是均相振荡中最为著名、且研究得最为详细的一例,其催化剂为 Ce(Ⅳ)/Ce(Ⅲ)或 Mn(Ⅲ)/Mn(Ⅱ)。



$$3BrO_3^- + 5CH_2(COOH)_2 + 3H^+ \xrightarrow[Ce(III)]{Ce(IV)} 3BrCH(COOH)_2 + 2HCOOH + 4CO_2 + 5H_2O$$

此反应称为 Belousov - Zhabotinski 反应(简称 BZ 反应)。当用 $Ce(NH_4)_2$

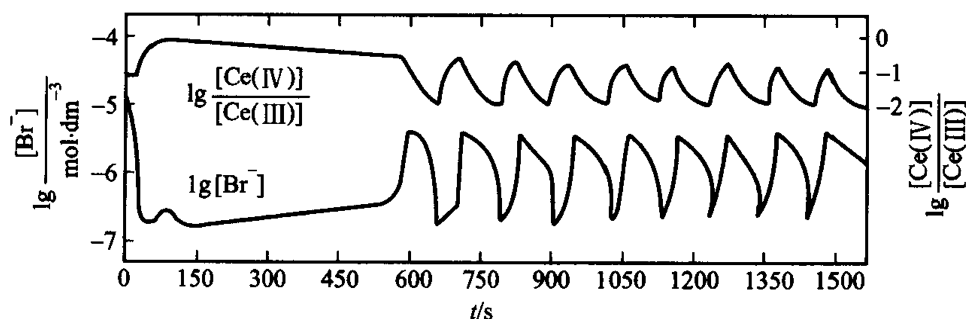


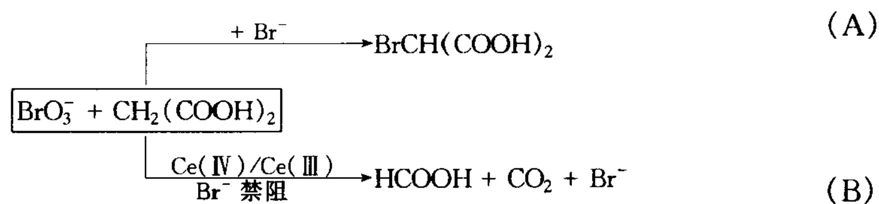
图 17.6.1 BZ 振荡反应中[Br^-]及[Ce(Ⅳ)]/[Ce(Ⅲ)]周期变化图

$(NO_3)_5$ 为催化剂时,BZ 反应只在表 17.6.1 所列的浓度范围内才能发生振荡。由图 17.6.1 可见,[Ce(Ⅳ)]/[Ce(Ⅲ)]及[Br^-]都呈周期性的振荡变化。[Ce(Ⅳ)]/[Ce(Ⅲ)]的变化是由 Pt 电极监测的,而[Br^-]的变化一般用溴离子选择电极监测。

表 17.6.1 BZ 反应振荡浓度范围

物 种	c/mol·dm^{-3}
丙二酸	0.013~0.5
$KBrO_3$	0.013~0.063
$Ce(NH_4)_3(NO_3)_5$	0.0001~0.01
H_2SO_4	0.5~2.5
KBr	痕量($\leqslant 2\times10^{-5}$)

曾经对 BZ 反应的历程做过多方的探讨,并提出不少历程解释 BZ 反应的振荡。其中,说服力较强的是 FKN 历程(即 Field、Koros 及 Noyes 三姓名的简称)。按此历程,BZ 反应可区分为两个系列 A 和 B:



系列 A 需要 Br^- 做为反应物,而 Br^- 也间接地是系列 B 的阻滞剂;但是系列 B 最后又产生 Br^-,它又禁阻了系列 B 自身而使系列 A 复生;于是,视[Br^-]的大小,反应就在系列 A 及 B 间往复进行。

FKN 历程中系列 A 及 B 的详细步骤是复杂的,简略地说,BrO_3^- 被还原至 Br_2 是由下述一系列脱氧的双电子转移步骤完成的。



$$Br^- + BrO_3^- + 2H^+ \longrightarrow HBrO_2 + HOBr \qquad (a)$$



$$Br^- + HBrO_2 + H^+ \longrightarrow 2HOBr \tag{b}$$



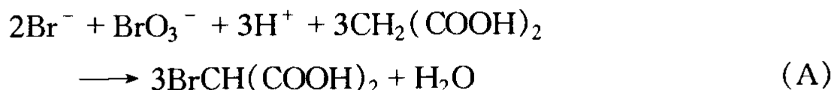
$$Br^- + HOBr + H^+ \longrightarrow Br_2 + H_2O \tag{c}$$

产生的 Br_2 可以使丙二酸溴化：



$$Br_2 + CH_2(COOH)_2 \longrightarrow BrCH(COOH)_2 + H^+ + Br^- \tag{d}$$

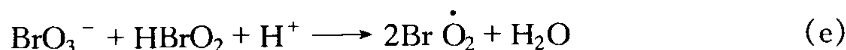
系列 A 就是上述几个反应的综合，即(a) + (b) + 3(c) + 3(d)：



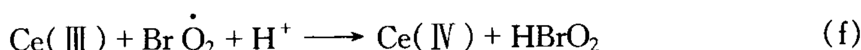
$$2Br^- + BrO_3^- + 3H^+ + 3CH_2(COOH)_2 \longrightarrow 3BrCH(COOH)_2 + H_2O \tag{A}$$

在系列 A 中，速率最慢的步骤是(a)。FKN 历程认为，在系列 A 中产生的溴的各种氧化物(中间物)进行氧化 Ce(Ⅲ)的单电子过程，从热力学看都是不利的。

以单电子过程还原 BrO_3^- 的反应，可认为是以自由基 BrO_2 为中间物的以下过程：

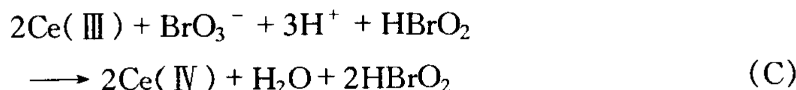


$$BrO_3^- + HBrO_2 + H^+ \longrightarrow 2Br\dot{O}_2 + H_2O \tag{e}$$



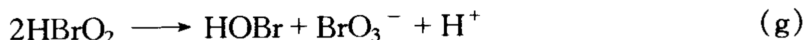
$$Ce(Ⅲ) + Br\dot{O}_2 + H^+ \longrightarrow Ce(Ⅳ) + HBrO_2 \tag{f}$$

正是这两个反应的总和，即(e) + 2(f)是振荡条件需要的自催化反应：



$$2Ce(Ⅲ) + BrO_3^- + 3H^+ + HBrO_2 \longrightarrow 2Ce(Ⅳ) + H_2O + 2HBrO_2 \tag{C}$$

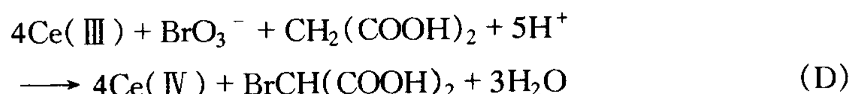
但是，反应(C)不会达到不可控制的地步，因为 $HBrO_2$ 很快进行歧化反应：



$$2HBrO_2 \longrightarrow HOBr + BrO_3^- + H^+ \tag{g}$$

这样，$[HBrO_2]$总是很小，而 BrO_3^- 也没有显著消耗，这就满足了 $\Delta A \ll A$ 的条件。在上述反应中，(e)是速控步。

只要$[Br^-]$足够大，反应(b)就可以比反应(e)占优势，因而单电子过程不能进行。可是，当$[Br^-]$由于系列 A 而减少至一定程度时，自催化反应(C)将逐步取而代之，此时$[Br^-]$将由于(b)仍然进行而继续降低。由歧化反应(g)生成的 HOBr 可以通过(c)及(d)溴化丙二酸。因而，BrO_3^-、Ce(Ⅲ)和丙二酸之间的净反应是 2(C) + (g) + (c) + (d)，即

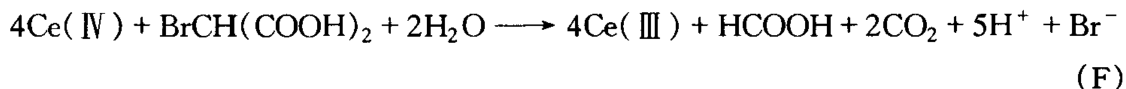


$$4Ce(Ⅲ) + BrO_3^- + CH_2(COOH)_2 + 5H^+ \longrightarrow 4Ce(Ⅳ) + BrCH(COOH)_2 + 3H_2O \tag{D}$$

生成的 Ce(Ⅳ)可以在一系列的单电子快速过程中氧化丙二酸或溴代丙二酸，净反应是：



$$6Ce(\mathrm{IV}) + CH_2(COOH)_2 + 2H_2O \longrightarrow 6Ce(\mathrm{III}) + HCOOH + 2CO_2 + 6H^+ \qquad (E)$$



$$4Ce(\mathrm{IV}) + BrCH(COOH)_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Ce(\mathrm{III}) + HCOOH + 2CO_2 + 5H^+ + Br^- \qquad (F)$$

(D)+(E)+(F)即构成 FKN 历程的系列 B。

§17.7 物理吸附与化学吸附

复相催化反应中催化剂大都是固体,而反应物则是气体或液体,这种催化反应是在固体催化剂表面上发生的。其过程可区分为:

(1) 反应物从所在的相中向催化剂表面扩散;

(2) 到达催化剂表面的反应物被吸附在表面上;

(3) 被吸附的分子之间发生反应或与气相中分子发生反应;

(4) 产物分子从催化剂表面脱附;

(5) 产物分子向气相或液相中扩散。

吸附作用在复相催化动力学中有重要作用。

气体在固体上的吸附作用可区分为物理吸附和化学吸附。物理吸附时,被吸附物质的分子与固体吸附剂之间的作用力属于范德华力,这种吸附较弱,且选择性很差,它在气固化学反应中很少起作用。由于物理吸附是分子间的范德华作用力,因此,在固体表面上被吸附的分子很可能是多层的,吸附热的数值与凝聚能相当,一般小于 20 $kJ\cdot mol^{-1}$。

化学吸附则不同于物理吸附,它是由于吸附剂表面分子和被吸附分子间的价键作用,因而吸附热与一般化学反应的热效应相同,其数量级约为 40～400 $kJ\cdot mol^{-1}$,且具有选择性。化学吸附时,被吸附分子是单分子层,因为当表面被一层分子覆盖后,价键力已基本饱和,难于吸附更多层的分子;化学吸附的另一特点是,它需要相当大的活化能,其数量级在 80 $kJ\cdot mol^{-1}$,因此低温时化学吸附很慢,这时物理吸附占优势;当温度逐渐升高时,化学吸附逐渐代替物理吸附而占优势。

化学吸附的上述特点已被实验证明。例如,当 $H_2 + D_2$ 混合气被金属吸附后,产物中存在 HD,说明发生了 H_2 与 D_2 的解离过程,而相邻的 $\overset{\mathrm{H}}{\overset{|}{—\mathrm{S}—}}$ 及 $\overset{\mathrm{D}}{\overset{|}{—\mathrm{S}—}}$ 发生表面反应($\overset{|}{—\mathrm{S}—}$ 代表表面的活性中心)生成了 HD。又如,C_2H_6 及 D_2、H_2 混合气被吸附时,产物中发现有 CH_4、C_2H_5D、HD 等,说明吸附过程不

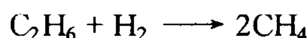
仅有 C—H 键之断裂，还有 C—C 键的断裂。即



发生了如下一些反应：



$$C_2H_6 + D_2 \longrightarrow C_2H_5D + HD$$

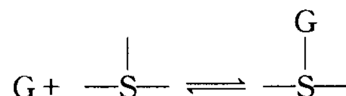


$$C_2H_6 + H_2 \longrightarrow 2CH_4$$

前已指出，固体吸附剂的表面并不是均匀的，只在某些部分有吸附活性，这些活性部位即为活性中心。当这些活性中心完全被覆盖以后，表面对化学吸附即达饱和。此外，实验还证明，吸附能的大小与表面活性中心被覆盖的程度有关，吸附热随覆盖程度而异。

§17.8 吸附等温式

最简单的化学吸附情况是，气体原子或分子被吸附在表面的单个活性中心上，并且被吸附后并不发生解离。这种吸附和脱附过程可表示为



G 代表被吸附的分子或原子，—S— 代表表面的活性中心。

Langmuir 首先提出了一个最简单的理想吸附图象。他认为：(1)仅仅发生单分子层吸附；(2)表面上所有能发生吸附的中心是等价的，每一个吸附中心吸附一个分子或原子；(3)被吸附的质点之间不存在相互作用。

设 θ 表示表面被覆盖的分数，$1-\theta$ 则为尚未被覆盖的部分所占的分数。吸附速率 r_a 和脱附速率 r_d 分别为

$$r_a = k_a p(1-\theta)$$

$$r_d = k_d \theta$$

式中，p 为气相被吸附物的分压，k_a、k_d 为比例常数。当达到吸附平衡时，吸附和脱附速率相等，即

$$k_a p(1-\theta) = k_d \theta$$

因此

$$\theta=\frac{k_a p}{k_d+k_a p}=\frac{Kp}{1+Kp} \tag{17.8.1}$$

式中，$K=k_a/k_d$ 仍然是一个常数。式(17.8.1)即为 Langmuir 吸附等温式。图 17.8.1 即表示 θ 与 p 之间的变化关系。由图可知，当 p 很小时，$\theta\approx Kp$；当 p 很大时，$\theta\approx1$，或 $1-\theta\approx1/Kp$；这时吸附近于饱和。

若压力 p 时每克催化剂吸附的气体体积为 V(折合为标准状况时的体积)，当达到饱和吸附时则为 V_m。显然，

$$\theta=\frac{V}{V_m}$$

代入式(17.8.1)，可得

$$\frac{1}{V}=\frac{1}{V_m}+\frac{1}{V_m K}\frac{1}{p} \tag{17.8.2}$$

作 $1/V-1/p$ 图(图 17.8.2)可得一直线，由其截距和斜率可分别求出 V_m 及 K (吸附平衡常数)。

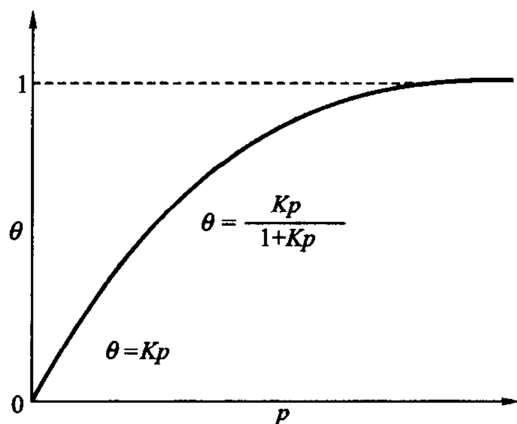


图 17.8.1 Langmuir 吸附等温线

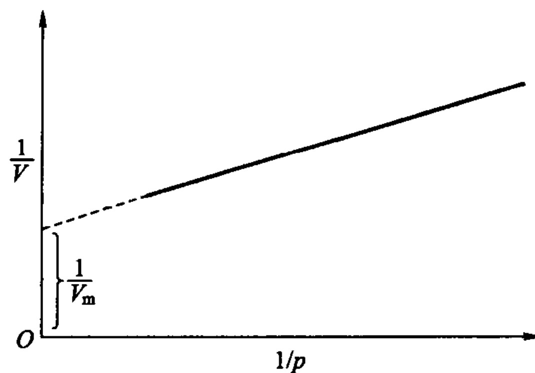
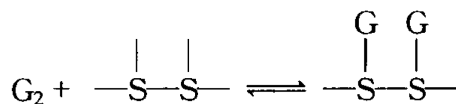


图 17.8.2 $\frac{1}{V}-\frac{1}{p}$图

在某种情况下，有迹象表明吸附同时伴有解离，即



例如，曾发现 H_2 在许多金属表面上是以原子形式被吸附，每一个 H 占据一个活性中心。这时吸附过程应当看成是一个分子 G_2 与两个相邻活性中心的作用，因而吸附速率为

$$r_a=k_a p(1-\theta)^2$$

脱附过程也涉及到两个相邻的被吸附的分子，因而脱附速率是

$$r_d = k_d\theta^2$$

平衡时，$r_a = r_d$，可得

$$\theta = \frac{K^{\frac{1}{2}}p^{\frac{1}{2}}}{1 + K^{\frac{1}{2}}p^{\frac{1}{2}}} \tag{17.8.3}$$

当 p 很小时，$\theta \propto p^{1/2}$；当 p 很大时，$1 - \theta \propto 1/p^{1/2}$。

两种气体 A 和 B 在表面上被同种类的活性中心吸附的情况，对于复相催化反应动力学很重要。设被分子 A 覆盖的表面分数为 θ_A，被 B 覆盖的分数为 θ_B，未被覆盖的表面分数显然是$(1 - \theta_A - \theta_B)$；如果 A 和 B 吸附时都不解离，则对 A 来说，吸附速率与脱附速率分别为

$$r_{a,A} = k_{a,A}p_A(1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$r_{d,A} = k_{d,A}\theta_A$$

式中，p_A 为 A 的气相分压。平衡时，对 A 的吸附有

$$K_Ap_A = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B} \tag{17.8.4}$$

式中，$K_A = k_{a,A}/k_{d,A}$。同理，对于 B 的吸附，可以得到

$$K_Bp_B = \frac{\theta_B}{1 - \theta_A - \theta_B} \tag{17.8.5}$$

式中，p_B 为 B 的气相分压。式(17.8.4)及式(17.8.5)必需同时成立，联立求解可得

$$\theta_A = \frac{K_Ap_A}{1 + K_Ap_A + K_Bp_B} \tag{17.8.6}$$

$$\theta_B = \frac{K_Bp_B}{1 + K_Ap_A + K_Bp_B} \tag{17.8.7}$$

从上两式可看出：增加 p_A 则 θ_B 减小；反之，增加 p_B 则 θ_A 减小。这是因为 A 和 B 组分同时竞争表面相同的活性中心。

有时，吸附的实验结果并不完全服从 Langmuir 等温式，用 Freundlich 吸附等温式表示更合适。

$$\theta = Cp^{\alpha} \tag{17.8.8}$$

式中，C、α 均为常数，且 $\alpha < 1$。此方程最初是由经验提出，后来为 Tayler 和 Halsey 从理论上证明，他们曾假设吸附热随覆盖度的增大而对数地下降。Fre-

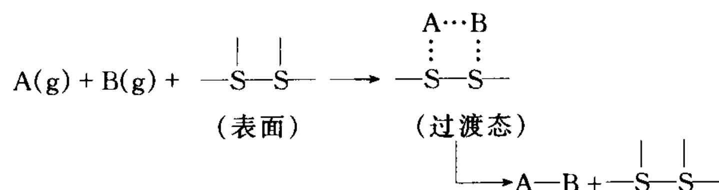
undlich吸附等温式一般在中等压力下与实验结果符合得较好,在高压下式(17.8.8)就不合理了。

但应指出,尽管有些吸附不遵守 Langmuir 吸附等温式,但在催化动力学中所用的方程大多是从这个等温式推导出来的,而其结果也为实验所证实。

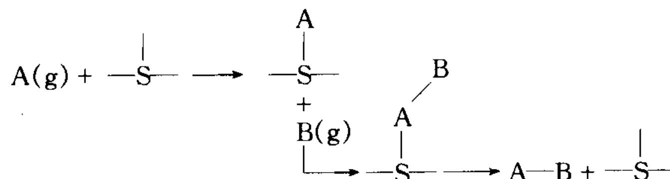
§17.9 复相催化反应历程

从反应动力学的观点来分析,研究复相催化作用,总是要了解在相界面上的反应是如何进行的?一般认为,这是由于催化剂表面的活性中心与被吸附了的反应物分子形成过渡态,进而发生反应。以 A(g) + B(g) ⟶ P 反应为例,这里可能发生两种不同的催化反应历程。

(1) Langmuir - Hinshelwood 历程。A 和 B 同时被吸附在两个相邻的活性中心上,然后再转变为生成物。



(2) Eley - Rideal 历程。作用物之一先被吸附,然后再与另一未被吸附的分子反应。



在复相催化反应中,前者遇到的情况较多。

为了在多孔性的固体催化剂表面上进行上述反应,§17.7 中所提出的复相反应五个步骤都影响催化反应速率。在这里,尤其重要的是各步骤的速率之比,特别是当其彼此差别较大时,那个进行得最慢的一步就决定了总反应的速率;而各个步骤进行的速率之间的关系,又与各过程进行的条件(温度、浓度或压力、扩散性质)有关。如果扩散过程是最慢的步骤,即扩散控制时,在提高催化剂活性上所做的努力就会毫无结果,反应速率几乎不会发生变化。反之,若为动力学控制,即催化剂表面上的化学反应为最慢步骤,这时就可以通过改进催化剂活性来提高反应速率。

§17.10 扩散控制时的复相催化反应

有很多固－液或某些条件下的气－固反应体系，在界面上的反应速率非常快，因而向反应表面扩散的速率决定了整个反应的速率。现以固－液界面上的反应体系为例，研究扩散控制时的规律。

设反应是液相中的一种物质与固体作用。在界面上的快反应使此处该物种的浓度比体相中低，因而在界面附近产生一浓度梯度，形成扩散层；液相中的反应物分子必需穿过这一扩散层，才能达到固体表面而进行反应。若以单位时间内通过面积 S 的溶质的分子数 $\mathrm{d}N$ 来表示，根据 Fick 第一扩散定律，扩散的速率必与面积 S 和浓度梯度 $\mathrm{d}n/\mathrm{d}x$ 成正比，即

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}=-DS\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} \tag{17.10.1}$$

比例系数 D 即为扩散系数，取负号是因为扩散方向与浓度增加的方向相反。若以容积 V 除以式(17.10.1)，可得

$$\frac{\mathrm{d}\left(\frac{N}{V}\right)}{\mathrm{d}t}=-\frac{DS}{V}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$$

或

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t}=-\frac{DS}{V}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} \tag{17.10.2}$$

如果反应速率决定于扩散速率，而扩散速率又可用单位时间内浓度的变化$(-\mathrm{d}n/\mathrm{d}t)$来表示，则有

$$r=\frac{DS}{V}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$$

或

$$r=\frac{DS}{V}\frac{\Delta n}{\Delta x} \tag{17.10.3}$$

我们知道，即使用力搅拌，在接近固体表面的浓度梯度也不能完全消失。如果称这一层为扩散层，且厚度为 δ，并以 $\Delta n=n_\mathrm{b}-n$ 表示扩散层两边的浓度差，n_b 为体相中浓度，则式(17.10.3)变为

$$r=\frac{DS}{V}\ \frac{\Delta n}{\delta}=\frac{DS}{V\delta}(n_\mathrm{b}-n) \tag{17.10.4}$$

式(17.10.3)及式(17.10.4)就是扩散控制催化反应的基本公式。

今以溶解在 KI 水溶液中的碘与金属镉的作用为例。这个固－液界面反应是一级反应，反应速率仅与扩散有关。令 n 为溶液体相中碘的浓度，而在金属表面碘的浓度可假定为接近零(因为反应极快，一经扩散到表面后立即发生反

应)。所以,$\Delta n = n - 0 = n$,代入式(17.10.4),得到,

$$r = \frac{DS}{V\delta} n \tag{17.10.5}$$

令 $DS/V\delta = k$,则式(17.10.5)可写为

$$-\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = kn \tag{17.10.6}$$

式(17.10.6)指出,这个反应是一级反应,而且反应速率应当随搅拌的效率而异,搅拌效率高则 δ 小,在其它条件相同时,k 增加。

为了与 Arrhenius 公式相比较,对 k 式取对数,并对温度 T 微分。假设 δ 与温度无关,则得

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\ln D}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT^2} \tag{17.10.7}$$

一般液体的 $\mathrm{d}D/D\mathrm{d}T \approx 2\% \sim 3\%$,因此,扩散控制的复相反应的活化能可按式(17.10.7)计算。设 $T = 300$ K,则 $E_a = RT^2 \times (0.02 - 0.03) \approx 15 \sim 22$ $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$,这比化学反应的活化能要小得多。

气体在固体表面发生的反应,若为扩散控制时,也是一级反应(催化剂孔径较气体分子的平均自由程为大时)。一般情况下,温度高时,表面化学反应速率较快,则反应可为扩散控制,此时活化能较小,作 $\ln k - 1/T$ 图时,直线斜率较小;反应温度较低时,表面反应为速控步,此时为动力学控制,活化能较大,作 $\ln k - 1/T$ 图时,直线斜率较大。以上情况如图 17.10.1 所示。由图不难求得同一反应扩散控制与动力学控制的转变温度。

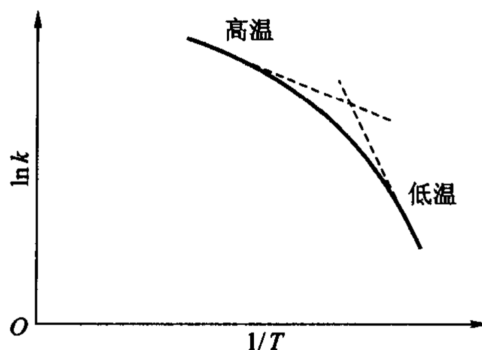


图 17.10.1　催化反应 $\ln k - 1/T$ 图

§ 17.11　表面单分子反应

如果只有一种反应物,且设吸附是速控步,这是表面反应中最简单的一种情况。根据 Langmuir 吸附等温式,

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

如以单位表面催化剂上在单位时间内发生反应的物质数量来表示反应速率，显然，反应速率 r 应与 θ 成正比，即

$$r = -\frac{1}{S}\frac{\mathrm{d}n_A}{\mathrm{d}t} = k_A\theta_A = \frac{k_A Kp}{1+Kp} \tag{17.11.1}$$

式中，k_A 为一常数。这个结果实际上是在假定吸附平衡不受表面反应影响的条件下得到的，实验证明在多数情况下此假定是合理的。

从式(17.11.1)看到：当压力很高时，$Kp \gg 1$，则 $r \approx k_A$，此时表面反应是零级。这是因为在高压下，表面吸附已达饱和，所以气相压力不会影响被吸附分子的表面浓度。相反，在低压时，$Kp \ll 1$，$r = k_A Kp$ 此时反应是一级的。例如，甲酸在催化剂上的分解，$HCOOH \longrightarrow H_2 + CO_2$，此反应在金和银催化剂上的反应为一级，面在镍催化剂上的反应为零级，说明草酸在镍上的吸附接近饱和，而在金和银上则为弱吸附。

有一种复杂情况是经常出现的，即如果有另外某种非反应物 i 也能被表面吸附，这时组分 i 将起一种抑制剂或毒物的作用。如果表面被 A 的覆盖分数为 θ_A，则

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + \sum K_i p_i}$$

式中，p_i 为第 i 种组分的压力。因此，反应速率为

$$r = \frac{k_A K_A p_A}{1 + K_A p_A + \sum K_i p_i}$$

N_2O 在许多金属上的分解反应速率方程可归结为下式

$$r = \frac{k p_{N_2O}}{1 + a p_{N_2O} + b p_{O_2}}$$

如果 A 的分压极低，表面被 A 分子覆盖很小，则 $K_A p_A < 1 + \sum K_i p_i$，于是

$$r = \frac{k_A K_A p_A}{1 + \sum K_i p_i}$$

如果抑制剂被强烈吸附，$\sum K_i p_i \gg 1$，于是

$$r = \frac{k_A K_A p_A}{K_i p_i}$$

这时，反应对于 A 为一级，而与抑制剂分压 p_i 成反比。氨在铂上的分解反应是属于这一类型，反应产物 H_2 被铂强吸附，氨分解速率方程为

$$r=\frac{kp_{NH_3}}{p_{H_2}}$$

表面单分子反应的活化能 E_a 可按下法求出。由于

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}=\frac{E_a}{RT^2}$$

而表面吸附平衡常数 $K=k_a/k_d$ 随温度变化为

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T}=\frac{-\lambda}{RT^2}$$

式中，λ 为吸附过程中每摩尔物质被吸附时放出的热。如果压力不大，观察到的一级反应速率常数 k 为

$$k=k_A K_A$$

故 Arrhenius 活化能 E_a 为

$$E_a=RT^2\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}=E-\lambda$$

即 E_a 为真正的表面反应活化能与吸附热之差。如果压力很高，则由 $r=k_a$ 可知：

$$E_a=E$$

这些关系可以势能曲线图(图 17.11.1)中看出。

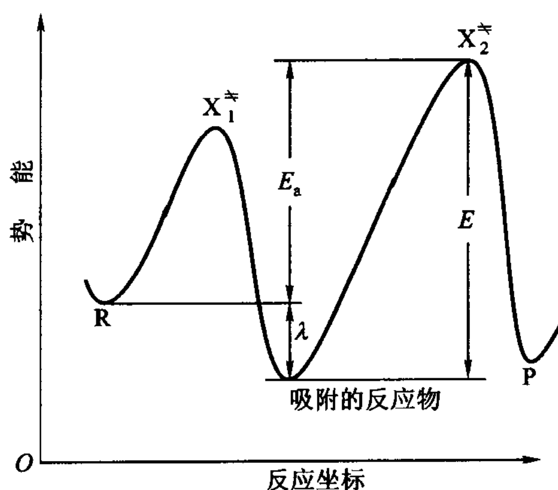


图 17.11.1 单分子表面反应势能曲线图

§17.12 表面双分子反应

前已指出,大多数表面双分子反应服从 Langmuir - Hinshelwood 历程,即反应是在被表面上相邻地吸附的 A 和 B 分子间完成的。此种反应速率与 A 和 B 在表面上相邻位置上被吸附的概率成比例,而这一概率又与 θ_A、θ_B 的乘积成比例,故反应速率应为

$$r = k_2\theta_A\theta_B$$

根据式(17.8.6)及式(17.8.7),可得

$$r = \frac{k_2K_AK_Bp_Ap_B}{(1+K_Ap_A+K_Bp_B)^2} \tag{17.12.1}$$

如果一个反应物的压力不变,而另一个反应物的压力改变,反应速率随压力的变化关系如图 17.12.1 所示。当压力升高时,图中曲线反而下降,是因为一个反应物的吸附分数升高,而另一个降低所致。最高点相应于在表面上有最大浓度的相邻 A—B 吸附。

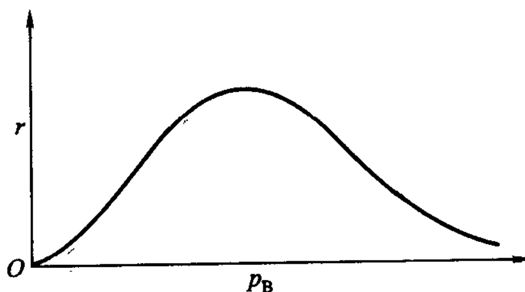


图 17.12.1 反应速率随压力的变化

有两种极端情况值得考虑:

(1) 表面覆盖极少的情况。如果 K_Ap_A 及 K_Bp_B 都很低,以致于相对于 1 均可忽略,则式(17.12.1)可化简为

$$r = k_2K_AK_Bp_Ap_B \tag{17.12.2}$$

这为二级反应,相对于 A 和 B 均为一级。在瓷表面上,H_2 和 O_2 的化合反应属于此类,这意味着 H_2 和 O_2 分子的覆盖率都很小。

(2) 有一个反应物是很弱的吸附。如果 A 是很弱的吸附,K_Ap_A 在分母中可忽略,则

$$r = \frac{k_2K_AK_Bp_Ap_B}{(1+K_Bp_B)^2} \tag{17.12.3}$$

反应速率与 A 的压力成正比;但当 B 的压力增加时,反应速率先加快,经过一极大的速率值后又下降,如图 17.12.1。

乙烯在铜催化剂上的加氢反应属于这种情况。实验测得的速率方程为

$$r=\frac{kp_{H_2}p_{C_2H_4}}{(1+Kp_{C_2H_2})^2}$$

这个速率方程与 Langmuir - Hinshelwood 历程相符。乙烯比氢在铜上的吸附强。

如果假定表面双分子反应是 Eley - Rideal 历程,则反应速率应与 B 的压力 p_B 及 A 的覆盖率 θ_A 成比例:

$$r=k_2p_B\theta_A \tag{17.12.4}$$

将式(17.8.7)代入式(17.12.4),可得

$$r=\frac{k_2K_Ap_Ap_B}{1+K_Ap_A+K_Bp_B} \tag{17.12.5}$$

由式(17.12.5)可知,这里并没有假定 B 完全不被吸附,因为分母中有 K_Bp_B 一项。但是,被吸附的 B 分子不直接参加反应,由于它在表面上占有一定的位置而影响了反应速率。

式(17.12.5)与式(17.12.3)不同,当一个反应物的压力(p_A 或 p_B)变动时,不会出现速率的极大点。相反,反应速率按照图 17.5.1 的形式变化。

§17.13 复相催化剂

在工业化过程中,被固体表面催化的气体反应占有重要的地位。例如,在 Fe - Ni 催化剂上合成氨,在 SiO_2 - Al_2O_3 催化剂上烃类(C_xH_y)裂解生成高辛烷值汽油,在金属氧化物催化剂上饱和烃的脱氢作用,在 Fe_2O_3 - Bi_2O_3 催化剂上氮氧化制备硝酸等。这种能使所研究的反应速率得到显著改变的主要活性组分,有时叫做主催化剂。作为金属催化剂的组分,一般为周期表中第Ⅷ族过渡金属或副族元素(因其含有部分空 d 轨道,可用于化学吸附),如 Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Cr、Mn、W、Ag、Cu 等;作为金属氧化物催化剂的有 Al_2O_3、Cr_2O_3、V_2O_5、ZnO、NiO 和 Fe_2O_3 等;作为酸催化剂的,如吸附于固体载体上的 H_3PO_4、H_2SO_4 等。

然而,作为一个工业催化剂,仅仅有主催化剂是不够的。因为工业生产还提出了许多要求,因而催化剂的组成是很复杂的,有助催化剂、载体等。

在催化剂中,少量添加物能提高催化剂的效率,而它单独使用时又不具催化活性,这种组分称之为助催化剂。如合成氨催化剂的主催化剂是铁,当用 Fe_2O_3

还原制得纯铁时，其催化活性反而不能持久；而当加入 Al_2O_3 并加以活化，可保持催化活性，从而延长催化剂寿命；当加入少许 K_2O 时，可使催化剂活性更高，产物氨也较易逸出，抗毒性能也有提高。一般助催化剂为高熔点的金属氧化物。

在催化剂的制备中，常常将催化剂分散于多孔的、不活泼的物质表面上，这类物质通常称之为载体，如硅胶、铝胶、活性氧化铝、活性炭、硅藻土、沸石(分子筛)等。载体的目的不仅是为了增大催化剂的表面积，提供较多的活性中心，增加单位质量催化剂的催化能力，同时也是为了节省贵重材料(如铂)。但在使用过程中发现，往往因机械强度不够致使催化剂破碎，增加了反应器对气流的阻力。因而，经长期的研究逐渐认识到，作为理想的载体必须具备的条件是：廉价，且可以具有组成均匀的大量材料；足够的机械强度；多孔性(约 1～1000 m^2/g 催化剂)，以使表面能均匀地支载大量催化剂活性组分；足够的惰性，以抵抗化学侵蚀；在催化剂再生时性能稳定；不含有使催化剂中毒的物质，如水煤气合成反应的催化剂载体应不含有硫的化合物。近来的研究证明，载体并不简单地只是荷载催化剂的物体，它对催化剂的活性以及催化历程均有重要作用。

§17.14　催化剂的活性与中毒

固体催化剂的活性常用以下几种方法来表示：

1. 用单位表面催化剂上的反应速率常数 a 表示，即 $a=k/S$。式中，k 为催化反应速率常数，S 为所用催化剂的表面积。

2. 在反应温度、浓度等条件不变时，以单位时间、单位质量(或单位表面)催化剂上生成物的质量来表示，即

$$a=m_{\text{生成物}}/tm_{\text{催化剂}}$$

t 为反应时间。

3. 用单位时间内，在单位体积催化剂上所得的生成物质量表示，即 $a=m_{\text{生成物}}/tV_{\text{催化剂}}$，$t$ 为反应时间。这种表示法在理论上虽不甚严格，但实用上却很方便。

催化剂的活性与使用时间很有关系，这可以用活性随时间的变化曲线(也称生命曲线)来表示。通常可以分为三个时期：

(1) 成熟期。许多催化剂要使用一段时间后活性才逐渐增加到最大，此时催化剂达到“成熟”，所以这段时间称为成熟期。

(2) 活性不变期。通常催化剂活性达到最大值后，会稍微下降，此后催化活性基本保持不变，维持一段时期，然后再下降。这一时期称为活性不变期，其长

短随催化剂及使用条件而异,可以是数周或数年,时间越长对生产越有利。

(3)衰老期。随着使用时间的增长,催化活性下降,以致不能使用,必须用再生的方法使催化剂重新活化,或换用新催化剂。

影响催化活性的因素很多,主要有以下几个方面:

1.温度的影响。一般说来,当温度在某一临界值以下时,反应速率小;然后随温度升高,反应速率增大。有时达最大速率后,反应速率反而会减小,所以使用催化剂时非但要注意临界温度和最佳温度,而且要注意最高活性维持的有效时间。通常,高效率的催化剂总是有严格的温度使用范围,对于放热反应,尤其需注意防止过热现象。催化剂很快丧失活性的温度称为熔结温度。

温度对活性的影响,主要是由于催化剂表面结构发生了变化。

2.催化剂分散度的影响。通常分散度越大,活性越大。

3.制备方法的影响。在复相催化反应中,催化剂的制备方法对催化剂的活性影响很大。金属催化剂通常经过沉淀法或煅烧法制成金属氧化物或氢氧化物,然后再通氢气还原。这个过程称为活化过程,活化过程的温度和时间直接影响催化剂的活性。

催化剂的反应活性一般认为来源于表面活性中心。关于表面活性中心的概念,最早是由 Taylor 在 1926 年所提出。他认为催化剂表面是不均匀的,只有一小部分叫做活性中心的地方吸附了反应物之后才起催化作用。

Taylor 认为,在固体的棱上或其它突出部分是活性中心,因为这些地方的价键具有较大的不饱和性。催化剂的制备条件能影响晶体的排列,并影响活性中心的结构,因而可以影响它的催化能力。关于固体表面的不均匀性是有实验根据的。例如,吸附热和吸附活化能的测定证明,在吸附过程中,开始的吸附热大,活化能小;最后的吸附热小,活化能大。又如,氨在铂网上被空气氧化时,在混合气体中只要有一亿分之一的 PH_3 就能显著地影响催化活性,只要有一亿分之二十二的 PH_3,就能使催化剂完全丧失活性。这种严重破坏、以致使催化剂活性丧失的少量物质称之为毒物。

为什么这极少量的物质能严重地破坏催化剂的活性?可以这样认为:催化剂表面的活性中心只占表面的极少部分,当少量毒物与催化剂表面活性中心结合成化合物时,催化剂活性就消失。就是说,毒物无需占据催化剂全部表面,只要把活性中心占据,就能使催化剂停止作用。因此,中毒试验是活性中心概念的有力根据。

催化毒物可能是因反应物不纯而引入的,也可能由副反应产生,一般为含孤电子对的元素,如 S、N、P 所构成的化合物 H_2S、CS_2、HCN、PH_3 等,也可为某些重金属,如 Pb、As、Hg 等。

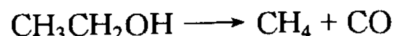
催化中毒有暂时性与永久性两种。暂时性中毒时,若将毒物除去,催化活性

即能恢复。如以铜为催化剂的乙烯加氢,CO 是毒物,其毒化可能是由于 CO 被催化剂强吸附,影响了反应物在催化剂表面的吸附,使反应物覆盖的分数减少。至于永久性中毒,是指中毒后催化剂活性几乎完全丧失,非经化学处理,催化剂不能恢复活性,如 As 对铂催化剂的影响就是一例。

一般而言,催化毒物对生产是不利的。但有时由于催化毒物只使某一反应中毒,因此也可用来控制反应,使其中某一产物不出现,以增加催化剂的选择性。如当有 Cu 存在时,乙醇分解有两种方式:



$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$$



$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_4 + CO$$

如有少量水存在,可抑制第二个反应,第一个反应产物 CH_3CHO 的产率则相对增加。

催化毒物能降低催化反应速率,然而,能降低催化反应速率的组分并不一定是毒物。如少量外加物直接与反应物或反应中间物作用,使反应减速,并且通常在反应中被消耗,这种组分称之为阻化剂;而毒物则只是在催化剂存在时才使催化反应减速。显然,阻化剂均以负级数的形式出现在反应速率方程的微分式中。

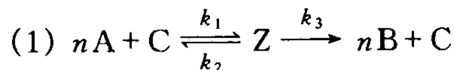
参考资料及课外阅读资料

1. Bond G C. Heterogeneous Catalysis, Principles and Applications. 中译本:多相催化作用．庞礼,李婉,张嘉郁译．北京:北京大学出版社,1982
2. 黄开辉,万惠霖．催化原理．北京:科学出版社,1983
3. 吴　越．酶和催化．化学通报,1981,8:486
4. 邓景发．催化作用原理导论．长春:吉林大学出版社,1981
5. Oyama S T, Samorjai G A. Homogeneous and enzymatic catalysis. J Chem Educ, 1988,65:765
6. 李学良,林建新．气体在固体表面吸附等温式的热力学理论．化学通报,1995,7:57
7. 李智渝,王益,沈俭一．表面反应动力学机理研究新进展．化学通报,1998,8:11
8. Glasser L. The BET isotherm in 3D. Educ in Chem, 1988,25:178
9. 李大东．基础研究在炼油工业加氢精制催化剂开发中的作用．大学化学,1995,10(2):6
10. 杨惠星,韩德刚等．银催化剂上乙烯氧化反应动力学的研究．中国科学(B辑),1982,8:683
11. Rettner Charles T, Auerhach Daniel J. Distinguishing the Direct and Indirect

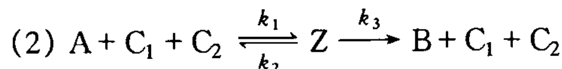
Products of a Gas - Surface Reaction. Science, 1994, 263: 365

习　题

1. 试根据下列均相催化反应历程，推导反应速率方程表示式，并对方程进行分析及讨论。



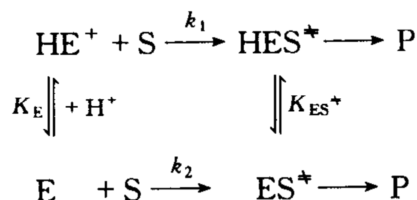
(1) $nA + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Z \xrightarrow{k_3} nB + C$



(2) $A + C_1 + C_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Z \xrightarrow{k_3} B + C_1 + C_2$

$[r_1 = k_3K[A]^n[C]_0/(1 + K[A]^n), r_2 = k_3K[C_1]_0[C_2]_0/\{1 + K([C_1]_0 + [C_2]_0)[A]\}]$

2. 今考虑一酸碱催化反应：



$$\begin{array}{ccc} HE^+ + S & \xrightarrow{k_1} & HES^* \longrightarrow P \\ K_E \Big\Updownarrow + H^+ & & \Big\Updownarrow K_{ES^*} \\ E + S & \xrightarrow{k_2} & ES^* \longrightarrow P \end{array}$$

已知：$k_1 = 10^7\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$，$k_2 = 10^2\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$，$pK_E = 5$，$pK_{ES^*} = 9$，请推导求算表观反应速率常数的表达式，其中只含有 k_1、k_2、k_E，并作 $\lg k_{测} - pH$ 图，由此可得什么结论？

$[k_{测} = k_2 + k_1[H^+]/k_E]$

3. 有一化合物 RNH_2 在水溶液中可以碱式形态 RNH_2 和酸式形态 RNH_2^+ 存在，并很快达到平衡。今放入另一化合物 A，则该化合物与 A 起化学反应，生成产物 P。但我们不知究竟是碱式形态 RNH_2 还是它的酸式形式 RNH_3^+ 与 A 起作用，试推出 pH 对此反应的影响，并由此设计一实验来证明 RNH_2 和 RNH_3^+ 何者是活泼形态？[提示，分别求出两种可能的反应速率方程，再对 $[H^+]$ 进行微商，再作讨论]

4. 反应 $[CrCl_2(H_2O)_4]^+(aq) + H_2O \longrightarrow [CrCl(H_2O)_5]^{2+} + Cl^-(aq)$ 被 $H^+(aq)$ 阻化，其表观速率常数可表示为 $k_{obs} = k_0 + k/[H^+]$，请根据以下实验数据求算 k_0 及 k。

$[HCl]/10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$	0.200	0.861	1.005	4.196	8.000
$k_{obs}/(10^{-3}s^{-1})$	1.10	0.341	0.307	0.170	0.078

$[k_0 = 6.9\times10^{-5}\ s^{-1}, k = 2.09\times10^{-7}\ mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}]$

5. 自催化反应 $A \xrightarrow{B} B + \cdots$，$[B]_0 \neq 0$，当 $r = -d[A]/dt = k[A][B]$，请推

导$[B]_t$之表示式。

今有一自催化反应：



$$CH_3COCH_3(aq) + I_2(aq) \xrightarrow{H^+} CH_3COCH_2I(aq) + H^+(aq) + I^-(aq)$$

在 293 K，$[CH_3COCH_3]_0 = 0.683\ mol \cdot dm^{-3}$时，收集到下列数据：

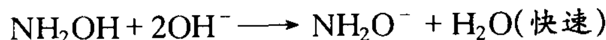
t/h	24	46	65
$c_{H^+}/mol \cdot dm^{-3}$	0.000196	0.000602	0.00492

c_{H^+}为反应生成的 H^+ 浓度。请推导出自催化反应速率方程 $r = k[CH_3COCH_3][H^+]$，并求 k。$[\ln\{[A]_0[B]/[B]_0[A]\} = ([A]_0 + [B]_0)kt, k = 7.3 \times 10^{-2}\ mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}]$

6. 羟氨(NH_2OH)自动氧化反应的速率方程为

$$-\frac{d[NH_2OH]}{dt} = k[NH_2OH]_{总}[O_2]$$

当有 EDTA 存在时，$[OH^-]$的浓度在 0.5～3.2 $mol \cdot dm^{-3}$区间时反应历程为



$$NH_2OH + 2OH^- \longrightarrow NH_2O^- + H_2O(快速)$$



$$NH_2O^- + O_2 \longrightarrow P(慢)$$

并得到

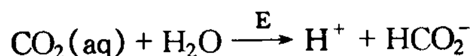
$$-\frac{d[NH_2OH]}{dt} = k_2[NH_2O^-][O_2]$$

其中$[NH_2OH]_{总} = [NH_2O^-] + [NH_2OH]$。请根据下列实验结果，求算羟氨自动氧化反应的活化能 E_a，并求 NH_2OH 的酸解离常数(提示：作 $1/k - [H^+]$图，从所得直线斜率可求 K_a)。

T/K	273	283	288	298	307.5
$10^4k/s^{-1}$	0.237	0.680	1.02	2.64	5.90
$[OH^-]/mol \cdot dm^{-3}$	0.50	1.00	1.60	2.40	
$10^4k/s^{-1}$	2.15	2.84	3.32	3.54	

$[E_a = 65.2\ kJ \cdot mol^{-1}, K_a = 2.0 \times 10^{-14}]$

7. 在活塞流装置中研究下列酶催化反应：



$$CO_2(aq) + H_2O \xrightarrow{E} H^+ + HCO_3^-$$

反应条件 pH = 7.1，$T = 273.7$ K，$[E]_0 = 2.8 \times 10^{-9} mol \cdot dm^{-3}$。实验测得初速 r_0 随$[CO_2]_0$变化之数据如下：

$[CO_2]_0/mmol\cdot dm^{-3}$	1.25	2.50	5.00	20.0
$r_0/mmol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}$	0.028	0.048	0.080	0.155

请计算该反应的 Michaelis 常数和生成产物的元反应速率常数 k。

$[K_M = 9.31\ mol\cdot dm^{-3}, k = 8.9\times10^7\ s^{-1}]$

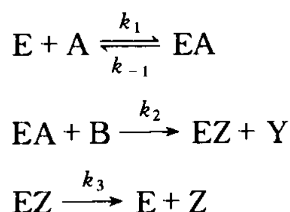
8．酶(E)作用在某一反应物(S)上而产生氧，今测定不同$[S]_0$时氧产生的初速数据如下：

$[S]_0/mol\cdot dm^{-3}$	0.050	0.017	0.010	0.005	0.002
$r_0/mm^3\cdot min^{-1}$	16.6	12.4	10.1	6.6	3.3

请计算该反应的 Michaelis 常数，并解释其物理意义。

$[K_M = 1.0\times10^{-2}\ mol\cdot dm^{-3}]$

9．对于某些双底物(A 和 B)的酶催化反应，Theorell H 和 Chance B 提出如下历程：



$$E + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} EA$$

$$EA + B \xrightarrow{k_2} EZ + Y$$

$$EZ \xrightarrow{k_3} E + Z$$

若底物 A 及 B 较 E 是大大的过量，且对 EA、EZ 可运用稳态近似，请写出反应速率表达式。

$[r = k_1k_2k_3[E]_0[A]_0[B]_0/(k_{-1}k_3 + k_2k_3[B]_0 + k_1k_3[A]_0 + k_1k_2k_3[A]_0[B]_0)]$

10．CH_4 在活性炭上吸附 12.5 cm^3，在不同的温度下所需压力的实验数据如下：

p/133.322 Pa	33	66	145	294	582
T/K	240	255	273	293	319

请求吸附热 $\Delta_{ad}H_m$。如果 CH_4 在活性炭表面的平均寿命可用 $\tau = \tau_0\exp(\Delta_{ad}H_m/RT)$ 计算，当 $\tau_0 = 10^{-12}$ s 时，求 298 K 时之 τ。$[\Delta_{ad}H_m = 23.4\ kJ\cdot mol^{-1}, \tau = 1\times10^{-8}\ s]$

11．某分子 A 在表面分解，其反应历程为：吸附 $A + S \xrightarrow{k_1} AS$，脱附 $AS \xrightarrow{k_{-1}} A + S$，分解 $AS \xrightarrow{k_2} P + S$。试求单位催化剂表面的分解反应速率方程，并

分别讨论当分解速率远大于(或远小于)吸附、脱附速率时之速率方程。[$r = k_2k_1[A][S]/(k_1[A]+k_{-1}+k_2)$]

12. 在某些催化反应中,生成物是较反应物为更强的吸附于催化剂表面。NH_3 在 1273 K 的铂表面分解就是这种情况。当在 H_2 为非常强吸附的极限情况下,其分解动力学方程可写为 $-dp(NH_3)/dt = k_p \cdot p(NH_3)/p(H_2)$,请证明此方程。现经实验测得下列数据:

t/s	0	30	60	100	160	200	250
$p(NH_3)$/kPa	13.3	11.7	11.2	10.7	10.3	9.9	9.6

根据以上数据求 k_p。[0.03 $kPa \cdot s^{-1}$]

13. 从下列实验事实可得到关于催化表面反应的哪些信息?

(1) HI 在铂表面上分解速率与 HI 浓度成正比;

(2) HI 在金表面分解速率与 HI 的压力无关;

(3) 在铂上 $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow SO_3$ 之反应速率反比于 SO_3 之压力;

(4) 在铂上 $CO_2 + H_2 \longrightarrow H_2O + CO$ 之反应速率,在低 CO_2 压力下正比于 CO_2 之压力,当为高 CO_2 压力时,反比于 CO_2 之分压;

(5) 乙烯与氢在铜催化剂表面上反应,低温时反应对 $[H_2]$ 为一级,对 $[C_2H_4]$ 为负一级,在高温时,反应速率对 $[H_2]$ 及 $[C_2H_4]$ 均为一级。

14. 在 Ni 催化剂上进行丙烯加氢反应。395 K,测得下列反应之初速 $r_0 = \{-dp(C_3H_6)/dt\}_0$。

$p_0(C_3H_6) = 26.6$ kPa:	$p_0(H_2)$/kPa	13.3	26.6	53.3
	r_0	1.1	1.1	1.25
$p_0(H_2) = 26.6$ kPa:	$p_0(C_3H_6)$/kPa	13.3	26.6	53.3
	r_0	1	1.95	3.80

请提出与上述实验事实相符的反应历程。

15. 为研究乙烯(E)在银催化剂上氧化成环氧乙烷(EO)的反应历程,不同的研究者从以下二个方面进行实验。

(一) 吸附研究。$E + O_2 = EO$,各组分在银催化剂上之特征吸收峰为:

红外光谱特征峰(吸附态)	870 cm^{-1}	848 cm^{-1}	864 cm^{-1}
组分	$^{16}O_2$	$^{18}O_2$	EO

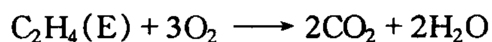
(1) 当以 $^{16}O_2 : ^{18}O_2 = 1:1$ 吸附,测得红外光谱为 870 cm^{-1},848 cm^{-1},热脱附时未发现 $^{16}O\,^{18}O$。

(2) 当将 C_2H_4 通过吸附了 $^{16}O_2$、$^{18}O_2$ 的催化剂,红外光谱 870 cm^{-1},848

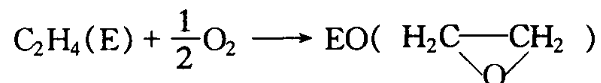
cm^{-1}消失,代之以 864 cm^{-1}。

依据以上事实分析 O_2 的吸附态和 EO 之生成机理。

(二) 北京大学杨惠星等进行催化动力学实验(中国科学(B),1982,8:683～693),在高压下发生下列反应:



$$C_2H_4(E) + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$



$$C_2H_4(E) + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow EO(\ H_2C—CH_2\ )$$

研究得到如下的一些事实:

(1) 对环氧乙烷(EO)生成速率 $r(EO)$随氧压(p_{O_2})及乙烯压力 p_E 的增加而增加,最后达到某一极限值。

(2) CO_2 的生成速率 $r(CO_2)$随 p_{O_2}及 p_E 的增加出现一极大值 $r_{max}(CO_2)$。

请根据以上事实及复相催化动力学的两种表面反应历程之特征,推断反应历程。

[CO_2 生成反应为 LH 历程,EO 为 ER 历程]

18 溶液反应动力学

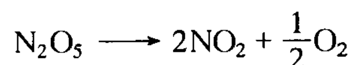
§18.1 引　言

研究液相反应比气相复杂，这是因为与气态、晶态相比，我们对液态的了解甚少。前面所介绍的气相反应，由于气体分子仅占整个体系体积的极少部分（如氮分子在标准状况下仅占总体积的 0.2%），因而分子间的相互作用力并不重要。气相中的质点可用分子运动论来描述；而液相则不同，它既不像气态那样杂乱无章的无序，又不像晶态那样排列规整有序，因此就增加了液相反应的复杂性。

溶液中的反应与气相比有一个很大的不同，就是溶剂分子的存在，因此，研究溶剂对化学反应的影响就成为溶液反应动力学的主要内容。

研究溶剂的影响（即溶剂效应）可以有两种方法：一是把溶液中的反应与气相中的同一反应进行比较，从而观察溶剂效应。但是一个反应既在溶液中进行，也在气相中进行是不常见的。所以，第二种方法是在不同的溶剂中比较一个反应进行的速率，找出溶剂的影响。

作为第一种方法的例子，可举出 N_2O_5 的分解反应：



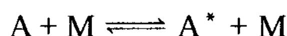
$$N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

这个反应在气相中进行的历程已研究得比较详细，表 18.1.1 给出了该反应在气相和液相中的动力学参数。由表可看出，对大多数溶剂，N_2O_5 分解反应的速率常数、指前因子、活化能与气相中一样，这说明溶剂在这里并没有特殊的作用，只不过提供一个介质而已（HNO_3 似乎起了重要的作用）。这个结果对许多既能在气相又能在液相中进行的反应都是符合的，特别是对于单分子反应或速控步为单分子元反应的情况。这是因为气相单分子反应存在一高压极限，此时，反应物

表 18.1.1 298 K 时，N_2O_5 分解的动力学参数

溶 剂	$10^5 k/s^{-1}$	lgA	$E_a/kJ\cdot mol^{-1}$
气相	3.4	13.6	103
CCl_4	4.1	13.8	107
$CHCl_3$	3.7	13.6	103
CH_3NO_2	3.1	13.5	103
$Br_2(l)$	4.3	13.3	100
HNO_3	0.15	14.8	118

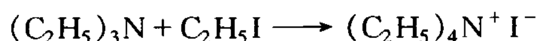
中的一般分子和富能分子之间存在下列平衡：



$$A + M \rightleftharpoons A^* + M$$

如果溶剂分子只起介质的作用，则液态分子的高度密集，使大量存在的溶剂分子与反应物分子的频繁碰撞而传递能量，起到了第三体 M 的作用，保证了上述平衡条件的存在。这就是它们具有相近速率常数的重要原因。

对于许多反应，特别是包括离子的反应，溶剂的影响是很显著的。例如，著名的 Menschutkin 型反应：



$$(C_2H_5)_3N + C_2H_5I \longrightarrow (C_2H_5)_4N^+I^-$$

曾在许多溶剂中被研究过，表 18.1.2 给出了它的一些动力学参数。由表可见，

表 18.1.2 不同溶剂中季胺盐 $(C_2H_5)_4NI$ 形成反应的动力学参数（$T = 373$ K）

溶 剂	ε (介电常数)	$\frac{10^5 k}{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$	lgA	$\frac{E_a}{kJ\cdot mol^{-1}}$
$n-C_6H_{14}$	1.9	0.5	4.0	67
$C_6H_5CH_3$	2.40	25.3	4.0	54.4
C_6H_6	2.23	39.8	3.3	48
$p-C_6H_4Cl_2$	2.86	70	4.5	53
CH_3COCH_3	21.4	265	4.4	49.8
$C_6H_5NO_2$	36.1	138.3	4.9	48.5

溶剂不同，反应速率常数可差千倍，而且溶剂的主要作用是对活化能的影响，指前因子 A 值几乎相同。

总的来看，由于溶剂的作用，一个反应在溶液中与在气相中有不同的速率，甚至具有不同的反应历程，这种效应可分为物理的和化学的两大类。

最重要的溶剂物理效应是解离作用。一般说来，除了在极性表面或极高温度下，气相热反应历程中出现离子是很少见的，但是在溶剂中则是常有的，这时溶剂化往往起重要作用。其次是传能与传质作用，这种作用与溶剂的动力性质

(如粘度)有关。例如,在气相中原子或简单的自由基的复合($A + A \longrightarrow A_2^*$)在没有第三体 M 存在时,不可能生成稳定的 A_2,但在溶液中则不然:溶剂分子通过与反应物分子的频繁碰撞,使得A_2^* 生成时之过剩能量迅速传递。第三是溶剂的介电性质对离子反应物间的相互作用的影响。

作为溶剂的化学效应有两种。第一是溶剂分子的催化作用,如均相酸碱催化,溶剂分子的消耗与再生速率一样快。第二为溶剂分子作为反应物或产物出现在计量方程中,因而溶剂分子总是被消耗或产生。

总之,研究溶液反应总离不开溶剂效应,因而溶剂对液相反应影响的规律和理论就成为本章的主要内容了。

§18.2 笼 效 应

当我们考虑液体中分子相对运动即分子碰撞时,就会遇到两个复杂的因素。首先,在液相中,三分子或更多数目的分子同时碰撞的概率是相当高的。其次,液体中分子间的相互作用是很强的,因而在考虑分子碰撞时,不能忽略分子间作用。这两个因素使液体中分子碰撞的详细计算成为非常困难的问题。但是,我们仍然可以定性地描述液体中分子的碰撞行为。

液体中三分子或更多分子数碰撞的概率相当高,其原因在于液相分子的紧密排列(相对于气相而言)。实际上平均而言,液体中两个分子的间隙比分子的碰撞直径小,就是说,一个分子如不克服斥力就不能从两个分子间穿过。换言之,一个分子必须具有足够的能量才能从两个分子中间“挤出”。在液体中,一个参考分子 A 的紧邻有 z 个分子(如图 18.1.1,设 $z=6$),因为热运动,分子在液体中进行平动运动;但是由于分子的平均自由程很短(大约有分子直径的数量级),而且分子难于从两个分子间“挤过”,所以参考分子 A 的运动好像是一系列的反射运动。所谓笼效应是指可以把 A 分子的运动看成是在紧邻的分子所组成的“分子笼”中的一种振动(不是分子中原子的振动),这种振动一直持续到 A 分子有可能从相邻的两个分子中间挤出来。计算指出,这种分子“振动”周期为 $10^{-12} \sim 10^{-13}$s。对于正常的液体(即粘度为 $10^{-3}\ kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$),A 分子在一个分子笼中停留的时间可长达 10^{-10}s,即在该分子笼中可振动 100～1000 次。最

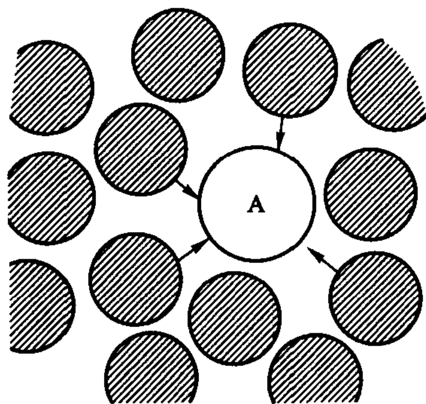
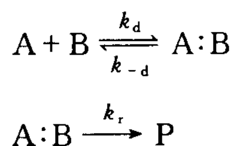


图 18.2.1 分子笼

后，A分子从笼中“逃”出，经过扩散运动而又掉落到另一个笼中，又在那里停留同样数量级的时间。分子在笼之间的扩散跳动完全是随机的，因而分子在液体中扩散是随机的运动。

当参考分子A与其邻近的某一个分子B恰好为一个反应(A+B → P)的反应物分子时，在一个笼中的反复碰撞被称为一次偶遇，A和B称为一个偶遇对。分子在偶遇之间的运动构成在液体中的扩散。由此可见，在相同的浓度和分子大小情况下，液体分子偶遇的数目比气相中分子的碰撞数目少。A和B发生反应，必须通过扩散来到同一笼中。但是，在一次偶遇中分子的长时间停留，使分子频繁碰撞并进行能量交换，因而使发生化学反应的概率增加。所以，如果溶剂与反应物之间没有特殊的相互作用(如溶剂化)，则在同样条件下，一个反应在气相和液相中进行的速率不相上下，这正是像 N_2O_5 分解反应中的情况。

一般而言，在溶液中化学反应的进行要经过以下的步骤：首先，反应物分子A和B要通过扩散来到同一笼中，分子A和B在一次偶遇中在笼中停留有限的时间，发生反应，产生产物P从笼中挤出。当然，偶遇对A:B也可能没有发生反应而又重新分离。由于偶遇对能维持一定的时间，可以把它当成是一种暂时的中间物，于是A和B的化学反应可描述如下：



$$A + B \underset{k_{-d}}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} A:B$$

$$A:B \xrightarrow{k_r} P$$

其中 k_d 为扩散过程的速率常数，k_{-d}为偶遇对分离过程的速率常数，k_r 为偶遇对发生反应的速率常数。

假定经过一定时间，偶遇对的浓度达到了稳态，则

$$\frac{d[A:B]}{dt} = k_d[A][B] - k_{-d}[A:B] - k_r[A:B] = 0$$

因此，偶遇对的稳态浓度是

$$[A:B] = \frac{k_d[A][B]}{k_{-d} + k_r} \tag{18.2.1}$$

反应速率是

$$r = k_r[A:B] = \frac{k_r k_d}{k_{-d} + k_r}[A][B] \tag{18.2.2}$$

所以，观测到的二级反应速率常数是

$$k = \frac{k_d k_r}{k_{-d} + k_r} \tag{18.2.3}$$

如 $k_d \gg k_r$，即化学反应是较慢的，上式变为

$$k = \frac{k_d k_r}{k_{-d}} = K_d k_r$$

其中，K_d 为偶遇对形成的平衡常数，此时偶遇平衡基本上不受化学反应的影响，总反应的速率决定于偶遇对化学反应速率。一般称这时的反应受活化控制或动力学控制，其反应的活化能多在 80 kJ·mol^{-1}以上。偶遇对在单位体积中的平衡数目可以估算如下：假设反应物 A 和 B 的分子形状和大小相似，另外，假设溶剂可以当成一个连续介质，则在单位体积中，随机地形成的偶遇对数就是单位体积中 A 分子的数目乘以在 A 分子近邻周围 δV 体积中找到一个 B 分子的概率。对上述理想连续介质，此概率与单位体积中的位置无关，因此，

$$N_{AB} = \delta V N_A N_B = 4\pi r_{AB}^2 \delta r N_A N_B$$

其中 N_{AB}、N_B 及 N_A 分别代表单位体积中 AB、B 和 A 的数目，r_{AB}为碰撞半径，δr 为 A 分子近邻区域的厚度。对于上述理想情况，δr 与 r_{AB}很相似，因而

$$K_d = \frac{[AB]}{[A][B]} = 4\pi r_{AB}^2 \delta r$$

对于 r_{AB}及 $\delta r = 0.5$ nm，$K_d \approx 1\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$。因此，观察到的速率常数(dm^3·mol^{-1}·s^{-1}单位)几乎等于在溶剂笼中的偶遇对的一级反应速率常数 k_r。而 k_r 可以表示为

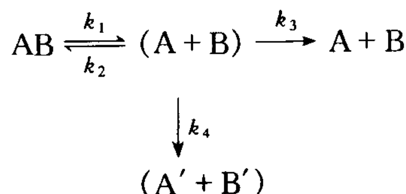
$$k_r = \nu \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right)$$

其中 ν 为 A 在笼中的碰撞频率，E_r 为反应的活化能。

如果化学反应的速率非常快($E_r \approx 0$)，则在 A 分子周围 B 分子浓度为零。

在溶液中进行的单分子反应显然是单分子理论的高压极限情况。反应物分子与溶剂的碰撞保证了活化分子与普通分子之间的平衡，溶剂构成了反应物分子的热库。

AB 分子的初始反应是在溶剂笼内产生两个碎片 A 和 B，称为一个双生对。它们可以再结合产生 AB，这个过程称为双生对复合反应；也可以从笼中逃出，或者在笼中反应生成新的碎片 A′和 B′，如下式所示



( )代表溶剂笼。k_2 可以用 $k_2=\nu\exp\left(-\dfrac{E_2}{RT}\right)$表示。$\nu$ 为碰撞频率，k_3 可以用 $\dfrac{1}{\tau_{AB}}$表示，τ_{AB}为偶遇对在笼中的持续时间，也就是平均寿命。根据典型数据，$\nu\approx3\times10^{12}s^{-1}$，$\dfrac{1}{\tau_{AB}}\approx1\times10^{10}\ s^{-1}$。如果 $E_2=0$，则$\dfrac{k_3}{k_2}\approx\dfrac{1}{300}$，即双生对在 300 次反应中只有一次分离成独立的 A 和 B 分子。与气相对比，溶液中单分子反应速率常数的指前因子缩小约 300 倍。

§18.3 扩散控制反应

溶液中的反应是在偶遇分子间进行，受扩散控制的反应速率可应用元反应的碰撞理论定量地计算。

反应 A + B → A:B → P，反应物分子 A 和 B 在有一定的粘性流体中作布朗运动。设反应为扩散控制，则反应速率一定与 A、B 通过扩散形成偶遇对A:B的速率有关。为计算反应速率，设想如下的简化模型，如图 18.3.1 所示。一个参考的、静止的 A 分子周围被溶剂分子及 B 分子包围，由于反应速率很快，与 A 邻近的 B 的浓度降低，形成了一个浓度梯度。因此，B 分子通过球面以一定流量向 A 分子扩散。当稳态达到时，根据 Ficks 第一扩散定律，单位时间内通过单位表面的物质流量 J 与浓度梯度成比例，即

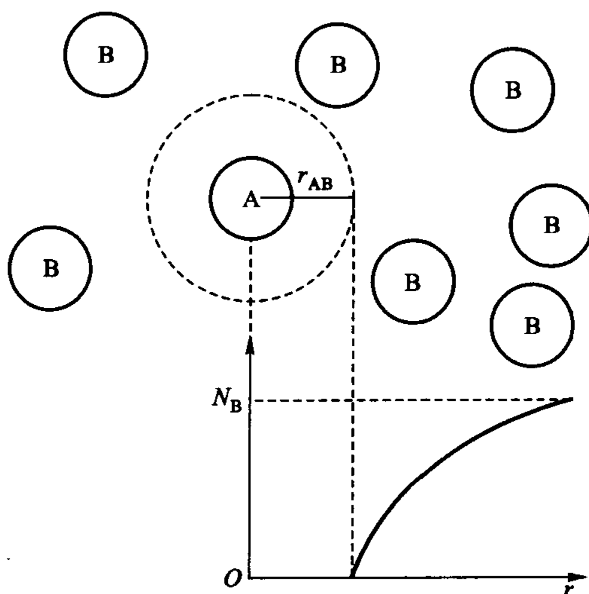


图 18.3.1 扩散控制反应模型

$$J=-D_B\frac{dN_B}{dr} \tag{18.3.1}$$

式中,D_B 为分子 B 的扩散系数,可看成单位浓度梯度时的流量(单位:$cm^2\cdot s^{-1}$);N_B 为以单位体积内的分子数表示的反应物 B 的浓度,负号表示扩散发生在浓度增加的反方向。

因此,通过以 A 为球心、r 为半径的球面的 B 分子的粒子流量 g:

$$g=4\pi r^2 J=-4\pi r^2 D_B\frac{dN_B}{dr} \tag{18.3.2}$$

由于反应为扩散控制,反应速率非常快,当 B 分子一旦扩散至 $r_{AB}=r_A+r_B$ 处即发生反应。因此,在半径为 r_{AB}的球面上,$N_B=0$。若单位时间的反应速率以 R_A(对一个 A 分子而言)表示,则

$$R_A=g=-4\pi r^2 D_B\frac{dN_B}{dr} \tag{18.3.3}$$

对上式积分。因为对于稳态扩散 g 是常数,故可得

$$R_A\int_{r_{AB}}^{\infty}\frac{dr}{r^2}=-4\pi D_B\int_0^{N_B}dN_B$$

$$R_A=4\pi(r_A+r_B)D_BN_B \tag{18.3.4}$$

实际上 A 分子不是静止的,故 D_B 处应代之以(D_A+D_B);另外,反应物 A 在单位体积内也不只有一个分子,即 $N_A\neq 1$,所以总反应速率应为

$$R_D=4\pi(D_A+D_B)(r_A+r_B)N_AN_B \tag{18.3.5}$$

$$k_D=4\pi(D_A+D_B)(r_A+r_B) \tag{18.3.6}$$

根据 Stockes - Einstein 扩散系数方程:

$$D=\frac{k_BT}{6\pi\eta r} \tag{18.3.7}$$

可得

$$k_D=4\pi(r_A+r_B)\frac{k_BT}{6\pi\eta}\left(\frac{1}{r_A}+\frac{1}{r_B}\right)$$

$$=\frac{2k_BT}{3\eta}\frac{(r_A+r_B)^2}{r_Ar_B} \tag{18.3.8}$$

当 $r_A\approx r_B$ 时

$$k_D=\frac{8k_BT}{3\eta} \tag{18.3.9}$$

鉴于溶剂粘度与温度的关系同样遵守类似 Arrhenius 公式,即

$$\eta=A\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

式中，E_a 为输运过程(粘度)的活化能，于是

$$k_D = \frac{8k_B T}{3A}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad (18.3.10)$$

根据式(18.3.10)，可计算当反应为扩散控制时的活化能。利用实验结果，计算所得扩散活化能对大多数有机溶剂约为 10 $kJ \cdot mol^{-1}$，经验上可按溶剂汽化热的三分之一计算。总之，低活化能是扩散控制反应的特点。

必须指出，式(18.3.6)和式(18.3.8)虽然是应用简化的模型得出的反应速率常数的方程，但对我们了解溶液反应是十分有用的。首先，由于反应为扩散控制时活化能最低，因而可以据此计算溶液反应速率的上限，作为判别是否是扩散控制的一个根据。将典型的数据代入式(18.3.6)，即 $r_{AB} \approx 4 \times 10^{-10}$ m，$D_{AB} \approx 2 \times 10^{-9}\ m^2 \cdot s^{-1}$，则

$$\begin{aligned} k_D &= 4\pi \times 6 \times 10^{23}\frac{\text{molec}}{\text{mol}} \times 4 \times 10^{-10}\frac{\text{m}}{\text{molec}} \\ &\quad \times 2 \times 10^{-9}\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \times \frac{10^3\text{dm}^3}{\text{m}^3} \\ &= 10^{10}\ \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

这就是不包括有离子参加的反应中常温下最快的速率常数。其次，可用实验测得的 k_D 值计算 r_{AB}。它与气相反应中的 D_{AB} 一样，可以当作溶液反应中偶遇对的碰撞直径，这就为认识过渡态的几何构型提供了有价值的参考数据。

当溶液中的反应有离子参加时，扩散动力学就变得更为复杂，因为此时除浓度梯度外，尚须考虑带电质点之间的静电作用势能 $V(r)$。在稀溶液中，可以认为 $V(r)$ 与浓度无关，此时 $V(r)$ 可表示为

$$V(r) = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^2} \qquad (18.3.11)$$

式中，z_A 及 z_B 为反应物种 A 及 B 的电荷，e 为元电荷值，ε 为介电常数，ε_0 为真空中的介电常数。此时，扩散方程可写为

$$J_B(r) = -D_{AB}\left\{\frac{dc_B(r)}{dr} + \frac{c_B(r)}{k_B T}\frac{dV(r)}{dr}\right\} \qquad (18.3.12)$$

解此方程，可得

$$k_D = 4\pi(D_A + D_B)(r_A + r_B)P \qquad (18.3.13)$$

式中

$$P = \frac{\delta}{\exp(\delta) - 1}, \quad \delta = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon T(r_A + r_B)} \qquad (18.3.14)$$

离子的扩散系数可根据下述 Einstein 公式算出

$$u_i = \frac{|z_i| eD_i}{k_B T} \tag{18.3.15}$$

式中,u_i 为第 i 种离子的淌度。

在极稀的溶液中,大部分离子之间复合反应的有效反应距离 r_{AB}约为 0.75 nm(实际上,把 r_{AB}取为 0.1～1.2 nm 范围间对 k_D 的影响甚微)。将有关的常数 $\varepsilon_{H_2O}(298K) = 78.5$, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C, $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J·K^{-1}代入式(18.3.13);对 1－1 价异荷离子,$|z_A| = |z_B| = 1$,则可得

$$k_D/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1} = 8.80\times10^{14}[(D_A + D_B)/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}] \tag{18.3.16}$$

例如,对于反应



$$F^- + H_3O^+ \longrightarrow HF + H_2O$$

查表可知 $U_F = 5.6\times10^4$ cm^2·V^{-1}·s^{-1},于是按式(18.3.15)求得 $D_F = 1.4\times10^{-5}$ cm^2·s^{-1},代入式(18.3.16),得到 $k_D = 9.4\times10^{10}$ mol^{-1}·dm^3·s^{-1}。由表(18.3.1)中之实验值知 $k_D = 10\times10^{10}$ mol^{-1}·dm^3·s^{-1},可见二者颇为符合。

表 18.3.1 离子复合反应速率常数(298K,水溶液)

反　应	$10^{10}k_D$/mol^{-1}·dm^3·s^{-1}
$H_3O^+ + CH_3COO^-$	4.5
$NH_3^+ + OH$	3.4
$H_3O^+ + HS^-$	7.5
$H_3O^+ + O_2NC_6H_4O^-$	3.6
$H_3O^+ + H_2NC_6H_4COO^-$	3.7
$H_3O^+ + C_6H_{11}N_2O^{3-}$	4.2
$H_3O^+ + F^-$	10.0
$H_3O^+ + OH^-$	14

§18.4 过渡态理论的应用

前已指出,过渡态理论的统计形式对液相反应的应用由于分子配分函数的计算很困难而不易展开,但过渡态理论的热力学形式则对液相反应特别有用。

对于溶液中速率不是太快($E_a\neq0$)的反应:



$$A + B \longrightarrow AB^{\ne} \longrightarrow P$$

则有

$$k = \frac{k_B T}{h}\exp\left(-\frac{\Delta^{\neq} G_m}{RT}\right) \tag{18.4.1}$$

式中，$\Delta^{\neq} G_m = G_{AB}^{\neq} - G_A - G_B$。类似于势能剖面，在文献中也还经常用反应的标准活化 Gibbs 自由能的剖面图（如图 18.4.1）来说明反应速率，因为按照式(18.4.1)，$\Delta^{\neq} G_m$ 决定了 k 的值。

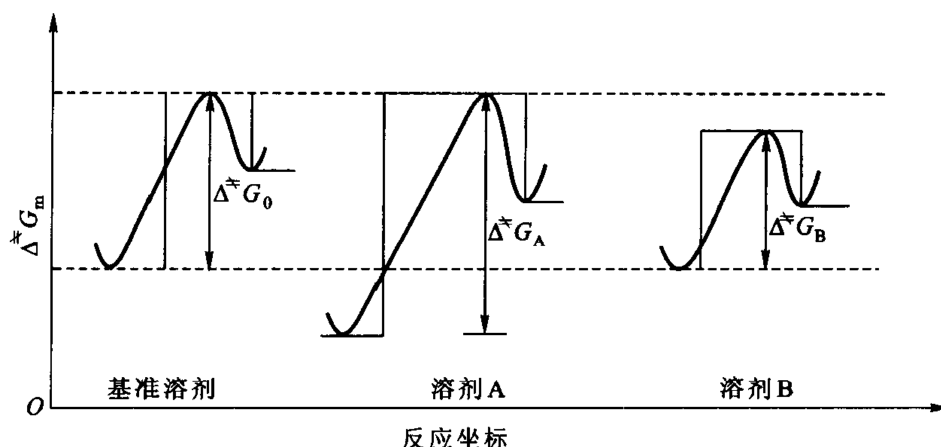


图 18.4.1　标准活化 Gibbs 自由能剖面图

在本章引言中曾指出，研究溶液反应速率常用对比的方法：或者把液相中的反应和在气相中进行的同一个反应相对照，或者比较同一个反应在不同的溶剂中的速率，这都需要选择一个基准溶剂——气相或某一溶剂（为简便起见一律称为基准溶剂）来做比较的依据。

根据式(18.4.1)，如果在任一溶剂 S 中，速率常数为

$$k_S = \frac{k_B T}{h}\exp\left(-\frac{\Delta^{\neq} G_m^S}{RT}\right)$$

在基准溶剂中的速率常数 k_0 为

$$k_0 = \frac{k_B T}{h}\exp\left(-\frac{\Delta^{\neq} G_m^0}{RT}\right)$$

则
$$\frac{k_S}{k_0} = \exp\left(-\frac{\Delta^{\neq} G_m^S - \Delta^{\neq} G_m^0}{RT}\right) \tag{18.4.2}$$

或者写为
$$\ln(k/k_0) = -\frac{\Delta(\Delta^{\neq} G_m)}{RT} \tag{18.4.3}$$

式中，$\Delta(\Delta^{\neq} G_m) = \Delta^{\neq} G_m^S - \Delta^{\neq} G_m^0$ 为在溶剂 S 与基准溶剂中的标准活化 Gibbs 自由能的差值。因此，若要了解不同条件对反应速率的影响，只要比较活化

Gibbs 自由能的变化，即可了解在该条件下反应是加快还是减慢，如图 18.4.1 所示。

和在基准溶剂中相比，在溶剂 A 中反应物被溶剂化而更稳定，但这种稳定因素在过渡态中消失。$\Delta(\Delta^{\neq} G_A)>0$，根据式(18.4.3)，$k<k_0$，反应减慢或更难进行。如共轭效应使反应物稳定，溶剂化使共轭效应加强，生成的过渡态又不存在共轭效应。

相反，在溶剂 B 中，过渡态较反应物的稳定因素增加，$\Delta(\Delta^{\neq} G_B)<0$，$k>k_0$，反应在该溶剂中更易进行。例如，在极性溶剂中，反应物为中性分子，而过渡态为离子或极性大的分子，极性溶剂使过渡态更稳定。

其他情况在此不一一列举了。由上分析可见，产物的性质对反应速率没有直接的影响。或者说，某种因素改变时，溶液反应速率的影响总可以分为反应物和过渡态的贡献。以这种观点来指导溶液反应的研究，近几十年来有了较大的发展。

根据过渡理论的热力学表达式

$$k=\frac{k_B T}{h}K_c^{\neq}$$

在经常遇到的溶液的浓度范围内，K_c 并不是常数，因而应当用 K_a，即

$$K_a^{\neq}=\frac{a^{\neq}}{a_A a_B}=\frac{c^{\neq}}{c_A c_B}\times\frac{\gamma^{\neq}}{\gamma_A\gamma_B}=K_c^{\neq}\frac{\gamma^{\neq}}{\gamma_A\gamma_B} \tag{18.4.4}$$

于是

$$k=\frac{k_B T}{h}K_a^{\neq}\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma^{\neq}}$$

或

$$k=k_0\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma^{\neq}} \tag{18.4.5}$$

式中，$k_0=K_a^{\neq}k_B T/h$，为某种给定的参考态的反应速率常数，可由实验测定。参考态的选择要看所研究的反应性质及所用的研究方法而定，对于溶液中的离子反应，常选无限稀释溶液为参考态。关于过渡态的活度系数 $\gamma^{\neq}$ 的定义与普通物种相同，但每一个反应有一个特定的过渡态，所以在一个反应中的 $\gamma^{\neq}$ 不能在另一个反应中应用，当然也不能用一般的方法来测定，它的值往往是与相同的分子比较而估计出来的。

反应速率常数的两种表达式(18.4.3)及(18.4.5)并无本质上的差别，它们在不同的情况下分别被采用。例如，在非电解质溶液中式(18.4.3)用得较多；而在电解质溶液中，式(18.4.5)用得较多。

早在 20 世纪 20 年代，Bronsted 和 Bjerrum 就已提出过类似式(18.4.5)的公式。但他们假设 AB 是中间体，并不一定为过渡态，k_0 是无限稀释溶液中的反应速率常数。

§18.5 离子间反应的溶剂效应

在电解质溶液中，离子与离子间、离子与溶剂分子间相互作用是使溶液偏离理想状态的根本原因。根据 Debye - Hückel 强电解质溶液理论，一个离子的活度系数 γ_i 可表示为

$$\ln\gamma_i = \frac{Le^2 z_i^2}{2\varepsilon RTa_i} - \frac{Le^2 z_i^2}{2\varepsilon RT} \times \frac{\kappa}{1+\kappa a} \tag{18.5.1}$$

式中，e 是电子电荷，ε 为溶液的介电常数(在稀溶液中可认为就是溶剂的介电常数 ε_0)，z_i 为 i 离子的离子价。式(18.5.1)中的 κ 可由下式表示：

$$\begin{aligned}\kappa^2 &= \frac{4\pi Le^2}{\varepsilon RT\times 1000}\sum_i \frac{n_i}{V}z_i^2 \\ &= \frac{8\pi Le^2}{1000\varepsilon RT}\sum_i \frac{1}{2}c_i z_i^2 \\ &= \frac{8\pi Le^2}{1000\varepsilon RT} I\end{aligned} \tag{18.5.2}$$

式(18.5.2)中 $I = \sum_i \frac{1}{2}c_i {z_i}^2$ 为溶液的离子强度。因此，κ 为与离子强度有关的物理量，κ^{-1}具有长度的量纲，可考虑作为离子氛的半径。

式(18.5.1)的右方第一项可以说是离子本身的能量，除 ε 外，只与离子的本性(a_i、z_i)有关，因而温度一定时，在同一溶剂中为定值。由于 a_i 值很小，相对于第二项其值很大。式(18.5.1)中第二项是离子 i 与其它离子的相互作用势能，由于 κ 值很小，故相对于第一项其值较小，研究不同溶剂对反应速率的影响可略而不计。

先讨论同一溶剂中离子强度的影响。由于在同一溶剂中同一离子的能量相同，式(18.5.1)右方第一项在对比中消去，即

$$\ln\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma^{\neq}} = -\frac{Le^2}{2\varepsilon RT}\frac{\kappa}{1+\kappa a}\{z_A^2 + z_B^2 - (z_A+z_B)^2\} \tag{18.5.3}$$

无论过渡态是否带电，即 $z_A + z_B = 0$，还是 $z_A + z_B \neq 0$，式(18.5.3)总可化为

$$\ln\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma^{\neq}} = \frac{Le^2}{\varepsilon RT}\frac{\kappa}{(1+\kappa a)}z_A z_B$$

则
$$\ln(k/k_0) = \frac{Le^2}{\varepsilon RT}\frac{\kappa}{(1+\kappa a)}z_A z_B \tag{18.5.4}$$

在 298K 的水溶液中，$1+\kappa a \approx 1$，将式(18.5.2)代入式(18.5.4)，可得

$$\ln(k/k_0)=1.02 z_A z_B \sqrt{I} \qquad (18.5.5)$$

作 $\lg k-\sqrt{I}$ 图将得到一条直线，它的斜率是 $1.02 z_A z_B$。$z_A z_B$ 的值和符号与反应物的性质有关，因而直线斜率也随反应的不同而异。这个理论上的推论已为大量实验事实所证实。图 18.5.1 中给出了不同类型的离子反应的实验结果和理论斜率(图中直线)，当反应物之一为中性分子，则 $z_A z_B=0$，因而至少在稀溶液中反应速率常数与介质的离子强度无关。

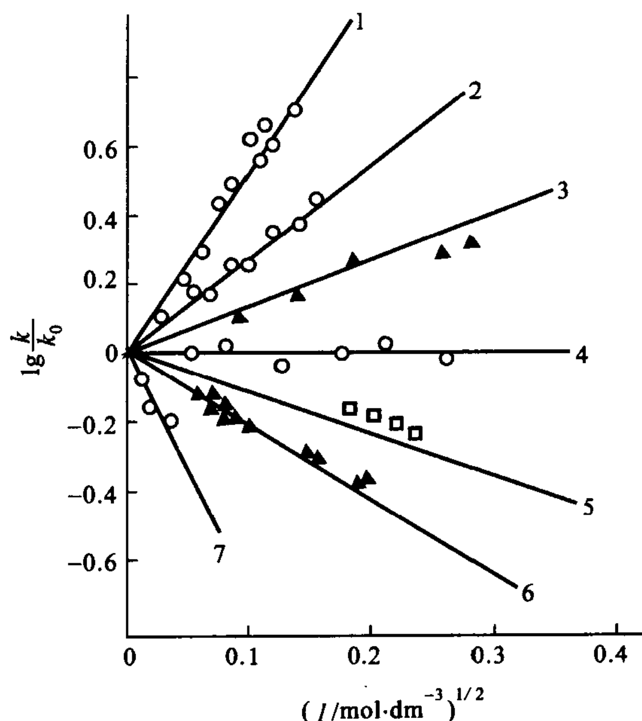


图 18.5.1 离子强度对反应速率的影响

1. $Ce(NH_3)_5Br^{2+} + Hg^{2+} + H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + HgBr^+$
2. $S_2O_8^{2-} + 3I^- \longrightarrow I_3^- + 2SO_4^{2-}$
3. $[O_2N—NCO_2Et]^- + OH^- \longrightarrow N_2O + CO_3^{2-} + EtOH$
4. 蔗糖 $+ OH^- \longrightarrow$
5. $H_2O_2 + 2H^+ + 2Br^- \longrightarrow 2H_2O + Br_2$
6. $Co(NH_3)_5Br^{2+} + OH^- \longrightarrow Co(NH_3)_5OH^{2+} + Br^-$
7. $Fe^{2+} + Co(C_2O_4)_3^{3-} \longrightarrow Fe^{3+} + Co(C_2O_4)_3^{4-}$

由图 18.5.1 不难看出，当介质离子强度增加至一定值后，特别是当高价离子存在时，观察到与式(18.5.5)之偏差，即实验结果偏离直线。这是可以预料得

到的,因为严格而论,式(18.5.5)只适用于稀溶液。另外,在低介电常数的介质中,缔合离子的形成也能产生与式(18.5.5)的显著偏差。

现在讨论介电常数对反应速率的影响。在不同的溶剂中,由于式(18.5.1)中右方第二项相对第一项可略而不计,故可写作

$$\ln\gamma_i = \frac{Le^2 z_i^2}{2\varepsilon RTa_i}$$

由此可得

$$\ln\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma^{\neq}} = \frac{Le^2}{2\varepsilon RT}\left\{\frac{z_A^2}{a_A} + \frac{z_B^2}{a_B} - \frac{(z_A+z_B)^2}{a^{\neq}}\right\}$$

如果离子大小相差不大,即 $a_A \approx a_B \approx a^{\neq} = a$,则上式可化简为

$$\ln\frac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma^{\neq}} = -\frac{Le^2}{\varepsilon RTa}z_A z_B$$

代入式(18.4.5),可得

$$\ln(k/k_0) = -\frac{Le^2}{\varepsilon RTa}z_A z_B$$

将上式对 $1/\varepsilon$ 求微商,得到

$$\left\{\frac{\partial k}{k\partial\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)}\right\}_T = -\frac{Le^2}{RTa}z_A z_B \tag{18.5.6}$$

或

$$\left\{\frac{\partial k}{k\partial\varepsilon}\right\}_T = \frac{Le^2}{\varepsilon^2 RTa}z_A z_B \tag{18.5.7}$$

由式(18.5.7)可知:当 z_A、z_B 同号时,k 将随溶液介电常数 ε 之增大而加大;当 z_A、z_B 异号时,k 将随 ε 之增加而减少。或者根据式(18.5.6),温度一定时,速率常数 k 的对数将随 ε 之倒数呈线性关系,其斜率随 z_A、z_B 之符号或正或负。

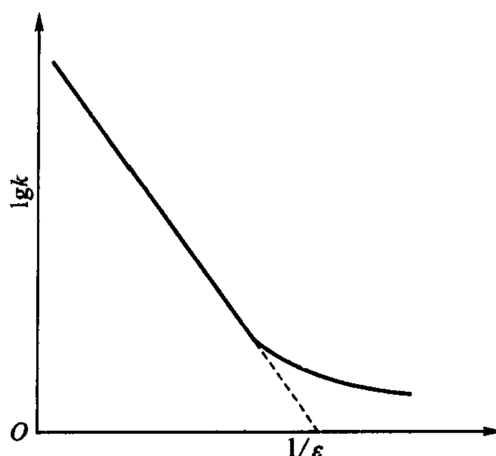


图 18.5.2 $\lg k - 1/\varepsilon$ 图

实验中介电常数之改变常可采用两种方法,一是选取不同的 ε 值的溶剂排成一系列;另一种则是选用两个 ε 值差别较大的溶剂(如水和甲醇)配成不同比例的混合溶剂,从而得到不同的 ε 值序列。实验证明后一种方法其效果较好。

图 18.5.2 是溴代乙酯与硫代硫酸根离子反应的 $\lg k - 1/\varepsilon$ 图。实验证明，在 ε 值较大时线性关系较好，只是在 ε 值较小时出现对直线的偏离。

§ 18.6 压力对溶液反应速率的影响

研究压力对溶液反应的影响，可以对反应历程，尤其是了解反应的过渡态给以一定的启示。

过渡态理论的热力学公式为

$$\ln k = \ln \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta^{\neq} G_m^{\ominus}}{RT}$$

压力对 k 值的影响可由一定温度下，$\ln k$ 对压力的微商而得，即

$$\left(\frac{\partial k}{k \partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \Delta^{\neq} G_m}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta^{\neq} V_m}{RT} \qquad (18.6.1)$$

式中，$\Delta^{\neq} V_m = V_m^{\neq} - \sum V_{反应物}$是过渡态和反应物的摩尔体积之差，称为活化体积。由于 $\Delta^{\neq} V/RT$ 值一般很小，因此要用很高的压力才能获得较显著的 k 值的变化。图 18.6.1 给出了两个反应的 $\ln k - p$ 图，其 $\ln k$ 与 p 之间线性关系较好，但是有些反应也以曲线形式存在，因为增压很快时，过程可能不是恒温的，而是绝热的。

活化体积是判断过渡态构型的一个有用的参量。试考虑一个单分子反应，在反应中有一个键要断裂，这个键可以设想为一个筒状，其体积为 $\pi R^2 l$。其中，R 为 van der Waals 半径，其值约为 0.2 nm；l 为键长，在过渡态中，该键伸长约 0.1 nm。因而，在每形成 1 mol 活化络合体分子时，体积增加约 7 cm^3。表 18.6.1 列出一些键裂反应的活化体积，它们的数量级与上述估算相当。

表 18.6.1 一些反应的活化体积

反应	溶剂	$\dfrac{\Delta^{\neq} V_m}{cm^3 \cdot mol^{-1}}$
1. $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \longrightarrow 2(CH_3)_3CO$	环己烷	+6.7
2. $(CH_3)_2C-N=N-C(CH_3)_2 \longrightarrow 2C(CH_3)_2 + N_2$	甲苯	+3.8
3. $C_6H_5COOOOCC_6H_5 \longrightarrow 2C_6H_5COO$	四氯化碳	+11
4. $2C_5H_5$(环戊二烯) $\longrightarrow C_{10}H_{12}$	正丁基氯	−22
5. $OH^- + (C_2H_5)_3S^+ \longrightarrow C_2H_5OH + (C_2H_5)_2S$	水	+10
6. $OH^- + N(C_3H_5)_4^+ \longrightarrow CH_3OC_2H_5 + N(C_2H_5)_3$	甲醇	+20

显然，由于反应引起的溶剂体积的变化也包括在 $\Delta^{\neq} V_m$ 中。实际上，无论

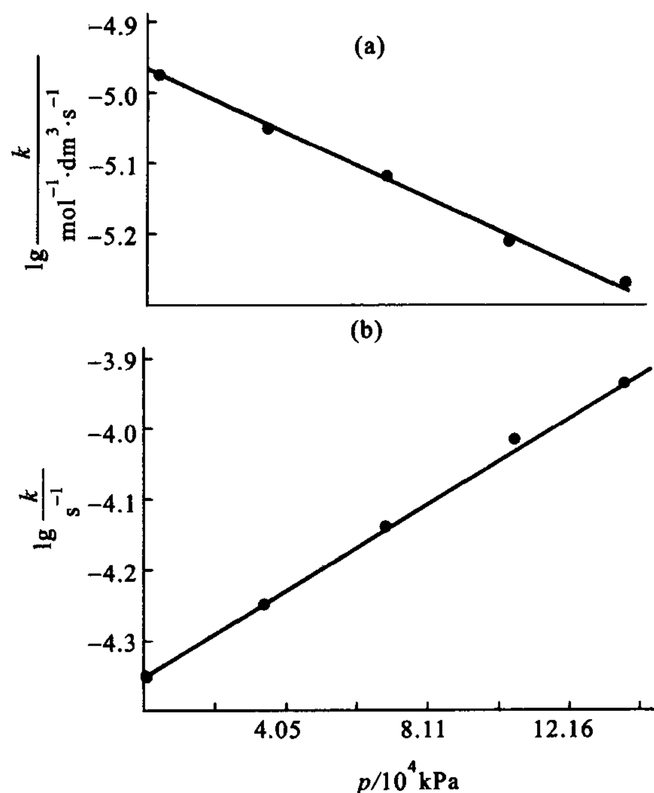


图 18.6.1 压力对溶液反应速率的影响

(a) 反 - $C_5H_{11}CH_3N^+I^- + OH^-$(乙醇,258 K)

$\Delta^{\ne} V_m = 15\ cm^3\cdot mol^{-1}$

(b) 反 - $C_5H_{11}Cl + C_2H_5OH$(80%乙醇 + 20%水,307K)

$\Delta^{\ne} V_m = -18\ cm^3\cdot mol^{-1}$

反应物还是过渡态的周围均被溶剂化层所包围,过渡态形成时之体积变化必使反应物周围的溶剂化层重排;而过渡态形成时还可能产生极性,这种在母体分子中并不存在的电荷分离,增加了电荷密度,从而增加了溶质与溶液化层分子的静电作用力,引起溶剂化层的收缩,减少了活化体积。这种作用称为溶剂化电缩作用,一般约为 $-10\sim-20\ cm^3\cdot mol^{-1}$。

逆反应过程的活化体积也可根据微观可逆性原理求出,因为正反应和逆反应均通过同一过渡态,因而

$$\Delta^{\ne} V_f - \Delta^{\ne} V_r = \sum V_{产物} - \sum V_{反应物} \tag{18.6.2}$$

由于反应物和产物的体积可自密度的测量求出,因而只要知道反应的 $\Delta^{\ne} V_f$,即可求出逆反应的 $\Delta^{\ne} V_r$,反之亦然。一般而言,键形成反应的 $\Delta^{\ne} V$ 约为 $-10\ cm^3\cdot mol^{-1}$;而对中和反应,其 $\Delta^{\ne} V$ 约为 $20\ cm^3\cdot mol^{-1}$。

§ 18.7　线性自由能关系

有一大部分溶液反应研究针对取代基对有机化合物反应速率的影响，在这方面曾经做了大量的研究工作。有许多经验的定量关系式描述反应速率常数与取代基的关系，其中最著名的是 1935 年 Hammett 提出的有关速率常数和平衡常数的关系式：

$$\lg \frac{K_x}{K_0} = \rho \sigma_x \tag{18.7.1}$$

$$\lg \frac{k_x}{k_0} = \rho \sigma_x \tag{18.7.2}$$

式中 k_x 和 K_x 分别代表共族化合物的反应速率常数和平衡常数；k_0 及 K_0 分别为未取代化合物的反应速率常数和平衡常数；σ_x 为与取代基特性有关的常数，称为取代常数；ρ 为特定反应类型的常数，称为反应常数。

为了确定两个常数值，Hammett 取 298 K 水溶液中苯甲酸解离反应的 $\rho=1$，这实际上定义了参量 σ_x 为

$$\sigma_x = \lg \frac{K_x}{K_0} = \lg \frac{k_x}{k_0}$$

这样就可以求出一系列取代基的取代常数 σ_x 的值。若将 σ_x 值代入苯甲酸皂化反应的 Hammett 相关式中，可得

$$\lg \frac{k'_x}{k'_0} = \rho \sigma_x \quad 或 \quad \lg \frac{K'_x}{K'_0} = \rho \sigma_x$$

据此就可以求出苯甲酸皂化反应相对于苯甲酸解离反应的 ρ 值，它是某一类反应的特征，表 18.7.1 和表 18.7.2 列出若干 σ_x 和 ρ 值。

表 18.7.1　取代常数表

取　代　基	σ_m(间位)	σ_p(对位)
H	0.00	0.00
CH_3	-0.07	-0.16
C_6H_5	0.06	-0.01
OH	0.08	-0.35
OCH_3	0.08	-0.26
Cl	0.37	0.23
Br	0.39	0.23
NO_2	0.71	0.79
$N(CH_3)_3^+$	1.00	0.86
NH_2	-0.15	-0.66

表 18.7.2 若干反应常数表

苯基取代物及其反应	ρ
$ArCOOH \xrightarrow{H_2O} ArCOO^- + H^+$	1.00
$ArCOOH \xrightarrow{EtOH} ArCOO^- + H^+$	1.96
$ArCH_2COOH \xrightarrow{H_2O} ArCH_2COO^- + H^+$	0.56
$ArCOOH + CH_3OH \xrightarrow{H_2O, H^+} ArCOOCH_3 + H_2O$	−0.58
$ArOH \xrightarrow{H_2O} ArO^- + H^+$	2.26
$ArNH_3 \xrightarrow{H_2O} ArNH_2 + H^+$	2.94
$Ar_2CHCl + EtOH \longrightarrow Ar_2CHOEt + HCl$	−4.03

显然，根据 Hammett 相关式作 $\lg(k/k_0)-\sigma$ 图，可得一通过原点的直线，如图 18.7.1 中直线 B，它是 60% 丙酮水溶液中苯甲酸乙酯的皂化反应的 Hammett 图。当然，也有斜率为负的直线，如 C 线，$\rho<0$。对于苯甲酸解离反应(298 K，水溶液)，$\rho=1$，故为一呈 45°角的直线 A。

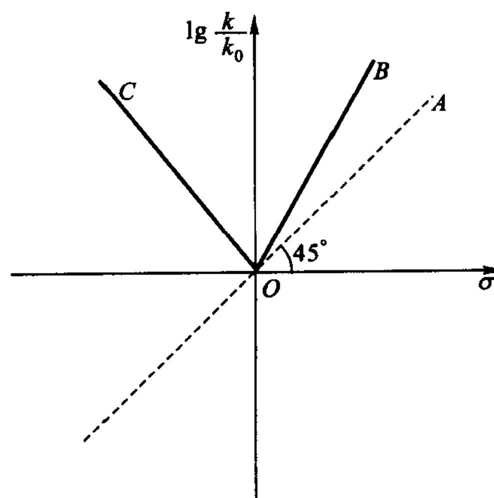


图 18.7.1 Hammett 图

Hammett 将其关系用于 39 种不同类型的反应，有 30 种能很好地符合。Jaffe H H 曾做过 371 种共族反应的验证，绝大多数反应是符合的，只是有位阻效应的邻位化合物及其某些酚类化合物的取代效应不适合。显然，参数 σ 一定量度了反应中取代基所表现出的某种重要性质，其中最明显的是取代基的电子效应(诱导效应或共轭效应)，由此影响到反应中心上相对电子云密度的大小。当 $\sigma<0$ 时，该取代基表现为斥电子作用；而 $\sigma>0$ 的取代基表现为吸电子作用。

Hammett 相关式只是一种经验关系，它指出了在不改变反应历程前提下，取代基的微小改变对反应速率常数或平衡常数的影响。实质上，它揭示了化学结构的变化引起的热力学和动力学性质的变化，类似这样的经验规律在有机化学中还有。所有这些个别的经验规律可用同一种更普通的线性 Gibbs 自由能关系来描述。

如果用 $\delta^{\neq}G_m$ 表示不同取代基对反应过渡态的改变，可以合理地认为，$\delta G^{\neq}$ 可以表示为反应物 R 和产物 P 的 Gibbs 自由能改变的线性组合，即

$$\delta^{\neq} G_{\mathrm{m}} = \alpha \delta G_{\mathrm{P}}^{\ominus} + (1-\alpha)\delta G_{\mathrm{R}}^{\ominus} \tag{18.7.3}$$

α 的取值为从 0～1。因为 $G^{\neq} - G_{\mathrm{R}}^{\ominus} = \Delta G_{\mathrm{R}}^{\neq}$,式(18.7.3)可表示为

$$\delta\Delta^{\neq} G_{\mathrm{m}} = \alpha \delta\Delta G^{\ominus} \tag{18.7.4}$$

这说明,活化自由能的改变与反应的标准自由能改变呈线性关系,这就是线性自由能关系。式(18.7.4)实际意味着

$$\lg \frac{k_x}{k_0} = \alpha \lg \frac{K_x}{K_0} \tag{18.7.5}$$

立即可以看出,若 $\alpha = 1$,就是 Hammett 关系式。

线性自由能关系是更为普遍的关系式。利用这种关系,可以对一系列新的反应进行数据处理,找出规律性,求出有关常数(如 σ,ρ)等;或从少量实验数据求算一些未知反应的热力学或动力学参数;此外,还可以推测过渡态的构型,研究反应历程等。

§18.8 等动力学关系

对于一个反应系列(反应历程相同),如果在某一温度范围内,线性 Gibbs 自由能关系适用而且 $\Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}}$ 和 $\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m}}$ 均与温度无关,这时 $\Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}}$ 与 $\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m}}$ 有线性关系,即

$$\Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}} = \beta \Delta^{\neq} S_{\mathrm{m}} + \text{常数}$$

或者

$$\delta\Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}} = \beta \delta\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m}} \tag{18.8.1}$$

将上式与 $\delta\Delta^{\neq} G_{\mathrm{m}} = \delta\Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}} - T\delta\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m}}$ 合并,得出

$$\delta\Delta^{\neq} G_{\mathrm{m}} = (\beta - T)\delta\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m}} \tag{18.8.2}$$

$$\delta\Delta^{\neq} G_{\mathrm{m}} = \left(1 - \frac{T}{\beta}\right)\delta\Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}} \tag{18.8.3}$$

式(18.8.1)中的比例常数 β 有绝对温度的量纲,并称为等动力学温度,式(18.8.1)则称为等动力学关系。因为当温度 $T = \beta$ 时,由式(18.8.2)或式(18.8.3)看出,$\delta\Delta^{\neq} G_{\mathrm{m}} = 0$。这时,所有取代基或溶剂效应对 $\Delta^{\neq} G_{\mathrm{m}}$ 的影响等于零,而且,在 $T = \beta$ 时,反应系列中所有反应均有相同的速率常数,故称 β 为等动力学温度。这时 $\Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}}$ 与 $T^{\neq}\Delta S_{\mathrm{m}}$ 准确地对消,给出互补效应。如果把 $\Delta^{\neq} H_{\mathrm{m}}$ 对 $\Delta^{\neq} S_{\mathrm{m}}$ 作图,将得一直线,其斜率即为等动力学温度 β(如图 18.8.1)。

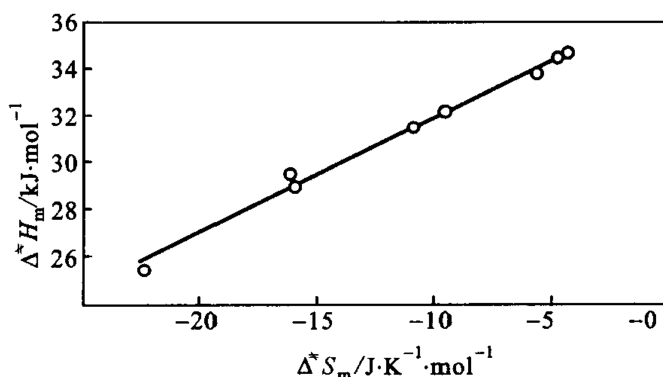


图 18.8.1　三芳基甲基迭氮在不同溶剂中的等动力学图

有两种极限情况。当 $\beta=0$ 时，$\delta\Delta^{\neq}G_m=-T\delta\Delta^{\neq}S_m$，于是全部系列反应完全被 $\Delta^{\neq}S_m$ 控制；反之，当 $\frac{1}{\beta}=0$ 时，$\delta\Delta^{\neq}G_m=\delta\Delta^{\neq}H_m$，反应系列则为 $\Delta^{\neq}H_m$ 控制。

由式(18.8.2)或式(18.8.3)还可以看出，取代效应在 $T=\beta$ 时改变方向。试考虑系列反应中两个反应 A 和 B，若在 $T<\beta$ 时，A 的速率常数大于 B 的速率常数；当 $T=\beta$ 时，二者相等；但当 $T>\beta$ 时，B 的速率反而大于 A 的速率。因此，在实验温度接近等动力学温度分析实验数据时必须注意这个问题。

应当指出，$\Delta^{\neq}H_m$ 和 $\Delta^{\neq}S_m$ 这两个量是由一组同样的数据得来的，于是它们的误差是相关联的。实际上，$\Delta^{\neq}H_m$是由 Arrhenius 图的斜率得来的，而 $\Delta^{\neq}S_m$ 是由该图的截距得出的，因此，$\Delta^{\neq}S_m$ 中的误差与 $\Delta^{\neq}H_m$ 中的误差呈比例。一个反应系列可能仅仅是由于这类误差而呈现一个表面上的等动力学关系，而不是真正的等动力学关系。因此，在文献中曾提出多种求等动力学温度的其它方法，其中较作 $\Delta^{\neq}H_m-\Delta^{\neq}S_m$ 图法可靠的方法，是考虑系列反应中的一个反应在温度为 T_1 和 T_2 时($T_2>T_1$)的速率常数 k_1 和 k_2，令 k_1° 和 k_2° 分别为同系列中作为标准反应在 T_1 和 T_2 的速率常数，若等动力学关系式(18.8.1)成立，可得

$$\ln\frac{k_2}{k_2^\circ}=\frac{T_1(T_2-\beta)}{T_2(T_1-\beta)}\ln\frac{k_1}{k_1^\circ}$$

这说明，$\ln k_1$ 和 $\ln k_2$ 有线性关系，此式比 $\Delta^{\neq}H_m-\Delta^{\neq}S_m$ 作图法可靠是因为 k_1 和 k_2 的误差是独立的。由直线斜率 $b=\frac{T_1(T_2-\beta)}{T_2(T_1-\beta)}$ 可得等动力学温度：

$$\beta=\frac{T_1T_2(b-1)}{bT_2-T_1}$$

此法要求$\dfrac{T_1}{T_2} \ll 1$,如能满足此实验条件,它是一个简单可靠的判据。

§18.9 溶液电子转移反应

在溶液中,最常见的电子转移反应是发生在过渡金属离子之间的反应,例如



$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \longrightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

在这种类型的反应中,没有键被破坏或生成,因此,过渡态理论不能应用。但是,伴随着电子转移,还有其它过程发生。例如,溶剂化分子的平衡氛围对 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 并不一样,对 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 也不同,因此,除电子转移外,还有溶剂化层的重组过程。

Marcus 对这个问题提出了定量的解决方法。他认为,电子转移过程的反应路径必须是能量守恒的,因而,想象电子首先转移,然后再进行溶剂分子的必要重组是不现实的。也就是说,电子转移和 Franck - Condon 过程不可比拟。

如果把反应物加环境和产物加环境的自由能曲线相对于电子转移反应的反应坐标作图,就得到图 18.9.1。图中 R(反应物)及 P(产物)Gibbs 自由能曲线的交点代表在 R 及 P 周围的溶剂的构型相同,Marcus 假设电子转移只能在 R 及 P 有相同溶剂构型时发生,他得到了速率常数的表示式:

$$k = A \exp\left\{\frac{-\lambda}{4RT}\left(1 + \frac{\Delta G_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{\lambda}\right)^2\right\} \tag{18.9.1}$$

式中 A 为与电子转移类型有关的因子,λ 是溶剂重组项,$\Delta G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 是反应的标准 Gibbs 自由能。通过对电子转移速率的研究,Marcus 推导出一个极为简单的公式,可用以描述电子转移反应的活化 Gibbs 自由能 $\Delta^{\neq} G_{\mathrm{m}}$ 与反应的标准 Gibbs 自由能变化 $\Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 的关系式,

$$\Delta^{\neq} G_{\mathrm{m}} = \frac{(\Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}}^{\ominus} + \lambda)^2}{4\lambda} \tag{18.9.2}$$

如果令 $\Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}}^{\ominus} = 0$ 时,$\Delta^{\neq} G_{\mathrm{m}} = \Delta^{\neq} G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$,则 $\lambda = 4\Delta^{\neq} G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$,式(18.9.2)变为

$$\Delta^{\neq} G_{\mathrm{m}} = \Delta^{\neq} G_{\mathrm{m}}^{\ominus}\left[1 + \frac{\Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{4\Delta^{\neq} G_{\mathrm{m}}}\right]^2 \tag{18.9.3}$$

$\Delta^{\neq} G_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 有时称为内秉势垒,它是当反应的 $\Delta_{\mathrm{r}} G_{\mathrm{m}}^{\ominus} = 0$ 时的活化 Gibbs 自由能。

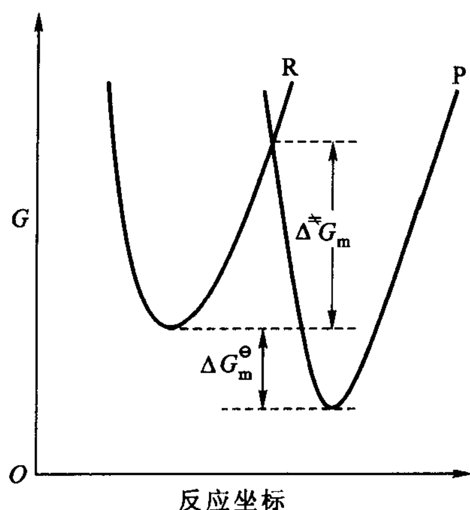


图 18.9.1 电子转移反应的 Gibbs 自由能剖面图

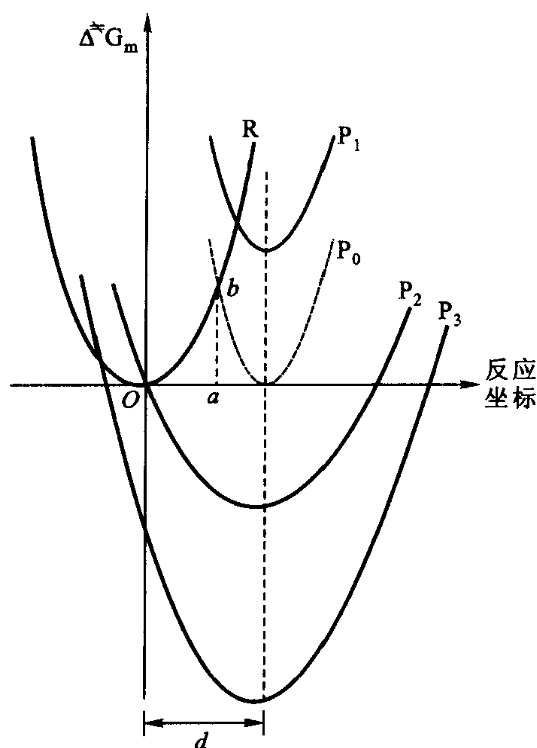


图 18.9.2 电子转移反应势能图

图 18.9.2 给出了电子转移反应的 Gibbs 自由能曲线，其中 R 代表反应物，P_0、P_1、P_2 和 P_3 分别代表系列反应中不同 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 时产物的 Gibbs 自由能曲线。图中 R 和 P 的核间距 d 不变，这是 Marcus 理论的要求。曲线 P_0 代表 $\Delta_r G_m^{\ominus}=0$ 的情况，因而 ab 即为 $\Delta^{\neq} G_m$。随着 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的降低，$\Delta^{\neq} G_m$ 也减低，反应速率增加。至曲线 P_2 时，$\Delta^{\neq} G_m=0$，而 $\Delta_r G_m^{\ominus}=-4\Delta^{\neq} G_m^{\ominus}=-\lambda$，反应速率达最大值，这称为电子转移反应的正常区。当 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 比 $-4\Delta^{\neq} G_m^{\ominus}$ 更低时，如图中 P_3，反应速率反而变慢，这称为电子转移反应的反转区。

自从 20 世纪 50 年代 Marcus 提出电子转移理论以来，这种反转现象未能经过实验结果验证。直到 1984 年，Miller 等人在研究电子给体与受体用刚性间隔集团连接的化合物的分子内电子传递时才证实了 Marcus 对反转区存在的预言。Marcus 也因此项工作而获得了 1992 年诺贝尔化学奖。

§18.10 溶液快反应动力学测定法

快反应并没有确切的定义。一般可以把反应的半衰期短于 1 s 的反应称为

快反应，而将 $t_{1/2}<10^{-8}$ s 的反应称为超快反应。许多重要的化学反应，如金属络合物生成反应、电子和质子传递反应，许多重要的生化反应如酶催化反应、核酸与药物的相互作用，蛋白质－配体结合以及某些物理过程如分子内和分子间传能过程等都属于快反应甚至是超快反应的范围。

最早建立的测定溶液快反应的方法是流动管法（见图 18.10.1），两个反应物在进入反应管前已充分混合，以稳定流速 $u(\mathrm{dm}^3.\mathrm{s}^{-1})=\frac{V}{t}$（$V$ 为 t 时间流过的流体体积）流经管中，达到稳态时有 $r_i\mathrm{d}V=U\mathrm{d}c_i$ 或 $Sr_i\mathrm{d}l=u\mathrm{d}c_i$，其中 S 为管横截面，l 为管长，c_i 为待测物的浓度，$r_i=-\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t}$，即 i 组分的反应速率。若反应为一级，$r_i=kc_i$，作积分后得到

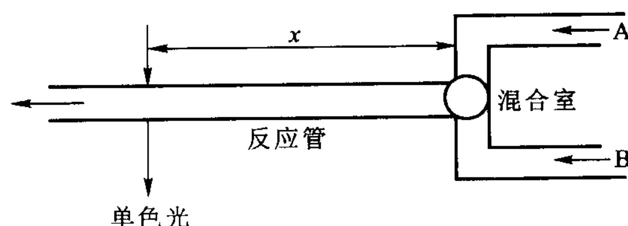


图 18.10.1 管式流动法示意图

$$k=\frac{u}{\mathrm{s}l}\ln\frac{c_{i,0}}{c_i}$$

此时反应时间已被管长所代替。因为反应物混合时间应该远小于反应时间，否则无法测量反应进度。但在流动法中，混合时间虽经精心设计也难短于 10^{-3}s，因此流动法受混合时间限制，其时间分辨只能是毫秒级。另外，流动法要达到稳定流动和测量浓度需要较长时间流动，因而耗费大量反应混合物。

流动管法的一个重要改进是停止流动法（见图 18.10.2）。该法是将试样注入流动反应体系，混合后流动被突然停止，流动停止后，用示波器法仍然可以把浓度作为时间的函数加以研究，因此既节省试剂，又利用了流动法快速混合的特点。停止流动法是当前在化学、生化和药物学上广泛使用的快反应仪器装置，其时间分辨率仍在毫秒级。

质子传递是生化反应中的一个重要步骤，有些反应的半衰期在微秒数量级。为了研究这些过程的动力学，Eigen 等发展了弛豫法。它的原理是，如果是对峙反应，就可以使体系在固定的外界条件下先达到平衡，然后给体系一个扰动，例如温度或压力突然改变或者浓度被突然冲稀等，使体系偏离平衡态。在体系朝着新的外界条件恢复平衡（弛豫过程）时，可以用不同的实验方法求出弛豫时间，由此可以求出正向及逆向反应速率常数。这种方法避开了反应物的混合，称为

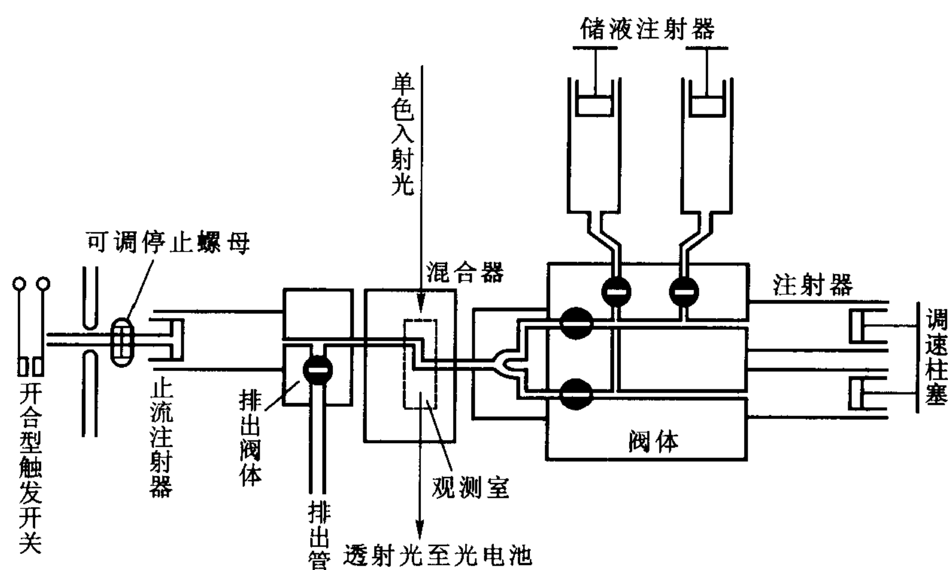


图 18.10.2 流动停止法装置简图

弛豫法。利用反应体系的温度或压力的扰动的弛豫法分别称为温度跳跃或压力跳跃,利用冲稀的扰动法叫做浓度跳跃。

对于一级对峙反应的弛豫过程有

$$[A]-[A]_e=\{[A]_0-[A]_e\}\exp\{-(k_f+k_r)t\} \tag{18.10.1}$$

对于在温度 T 及压力 p 下已达平衡的一级对峙反应体系,如果给以一个扰动,在极短的时间内(例如 1～5 μs)使反应体系的温度升高 5℃(如何能做到这一点,是温度跳跃法仪器装置的关键);那么,反应体系浓度在这样短的时间内将因来不及跟随温度变化而偏离了平衡。如果令$[A]_e$代表$(T+5)$K 时 A 的平衡浓度,则$[A]_0-[A]_e=\Delta_0$ 为初始扰动时(计为 $t=0$)A 与平衡浓度的偏差,$[A]-[A]_e=\Delta$ 为在弛豫过程中时间为 t 时 A 与平衡浓度的偏差。于是,弛豫过程就可以用下面的指数衰减式来描述

$$\begin{aligned}\Delta &= \Delta_0\exp\{-(k_f+k_r)t\} \\ &= \Delta_0\exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right)\end{aligned} \tag{18.10.2}$$

采用不同的实验方法(如光谱、电导等),可以监测 Δ 随时间 t 的变化,如图 18.10.4 所示。按式(18.10.2)可求出弛豫时间 $\tau_R{}^{-1}=k_f+k_r$,再配合以平衡常数 K 的测定,即可分别求出 k_f 及 k_r 的值。

式(18.10.1)对一级对峙反应来说是严格的,但对非一级对峙反应来说,将可以看到,Δ 的指数衰减规律只在很小的扰动或接近平衡的条件下才能成立。

对于 $A+B \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} C+D$ 的反应体系,可以用微扰 Δ 来描述反应的速率方程,

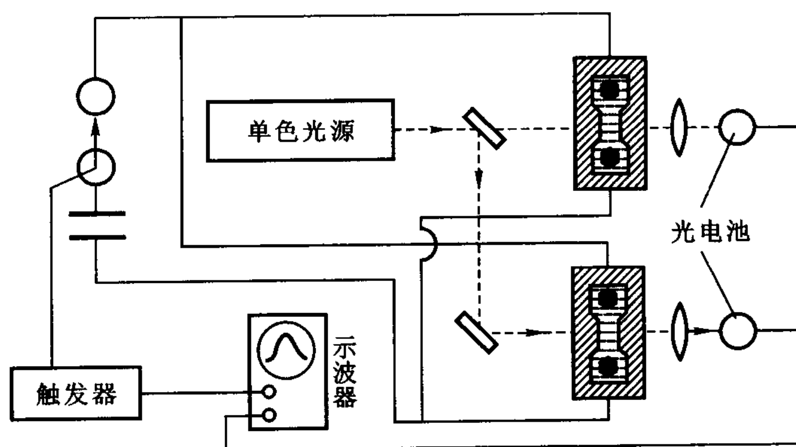


图 18.10.3　弛豫法——温度跳跃装置简图

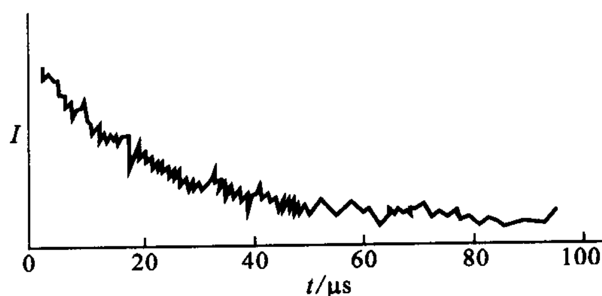


图 18.10.4　温度跳跃法中的强度(浓度)-时间记录示例

如果设

$$[A]=[A]_e-\Delta$$

$$[B]=[B]_e-\Delta$$

$$[C]=[C]_e+\Delta$$

$$[D]=[D]_e+\Delta$$

式中,$[\quad]_e$ 代表平衡浓度,Δ 为浓度的扰动。此时,速率方程可写为

$$-\frac{d[A]}{dt}=k_f[A][B]-k_r[C][D]$$

或

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta}{dt}&=k_f([A]_e-\Delta)([B]_e-\Delta)-k_r([C]_e+\Delta)([D]_e+\Delta)\\&=-\{k_f([A]_e+[B]_e)+k_r([C]_e+[D]_e)\}\Delta+(k_f-k_r)\Delta^2\end{aligned}$$

上式中,$k_f[A]_e[B]_e-k_r[C]_e[D]_e=0$。由于是二级反应,在上式中还出现了 Δ^2 项,因此 Δ 的衰减不再是指数性的,向平衡的趋近也就不是一级的;可是,如果

扰动 Δ 值很小，以致相对 Δ 项而言可以略去 Δ^2 项，则可以有

$$-\frac{\mathrm{d}\Delta}{\mathrm{d}t}=\{k_f([\mathrm{A}]_e+[\mathrm{B}]_e)+k_f([\mathrm{C}]_e+[\mathrm{D}]_e)\}\Delta \qquad (18.10.3)$$

如果令弛豫时间 τ_R 为

$$\tau_R-\frac{1}{k_f([\mathrm{A}]_e+[\mathrm{B}]_e)+k_r([\mathrm{C}]_e+[\mathrm{D}]_e)} \qquad (18.10.4)$$

可得

$$\frac{\mathrm{d}\Delta}{\Delta}=-\frac{\mathrm{d}t}{\tau_R}$$

积分上式，当 $t=0$ 时，$\Delta=\Delta_0$，得到

$$\Delta=\Delta_0\exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \qquad (18.10.5)$$

此式与式(18.10.2)的形式完全一样，不同的是 τ_R 的表示式随反应体系的不同而异。式(18.10.5)的意义是，虽然考虑的是二级对峙反应，但是当反应体系接近平衡态时(即扰动微小时)，向平衡态的弛豫仍然可以认为是一级的，Δ 仍呈指数性衰减。在微扰的条件下，仍可由 Δ 随时间的指数衰减求出弛豫时间 τ_R，从而按式(18.10.4)及平衡常数求出 k_f 及 k_r 的值。对非一级对峙反应的上述做法称为对速率方程的线性化。那么，多大的扰动才算是微扰呢？一般认为，如果

$$|\Delta\mathrm{A}|\ll[\bar{\mathrm{A}}]$$

特别是当 $|\Delta\mathrm{A}|\leqslant 0.05[\bar{\mathrm{A}}]$ 时是比较保险的。式中，$|\Delta\mathrm{A}|$ 为 A 的浓度微扰的绝对值，$[\bar{\mathrm{A}}]$ 为在微扰前后 A 的浓度的平均值。

对于像 $H^+ + OH^-$ 复合反应这样的快速反应，可用弛豫技术测得其速率常数。

例　用温度跳跃技术测量水的解离反应 $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ 在 298K 时之弛豫时间 $\tau=37\ \mu s$，试求该反应的正向和逆向反应速率常数 k_f 和 k_r。

解　根据式(18.10.4)，可得水解离反应的弛豫时间之表达式为

$$\tau^{-1}=k_f+k_r([H^+]_e+[OH^-]_e)$$

该反应的平衡常数 K 为

$$K=k_f/k_r=[H^+]_e[OH^-]_e/[H_2O]_e$$

已知 298 K 时，$[H^+]=[OH^-]=10^{-7}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，且 $[H_2O]_e=55.5\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$。可得

$$K=(10^{-7}\times10^{-7})/55.5=1.8\times10^{-10}$$

代入 τ 之表达式,可得

$$\tau^{-1}=k_r\{K+[OH^-]_e+[H^+]_e\}$$

$$k_r=\tau\{K+[OH^-]_e+[H^+]_e\}^{-1}$$

$$=1.4\times10^{11}\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$$

由 k_r 及平衡常数之值,可得

$$k_f=2.4\times10^{-5}s^{-1}$$

闪光光解技术自从20世纪40年代末被Norrish和Porter发明以来,已发展成为一种测定快速反应的十分有效的手段。

闪光光解是一种利用强闪光使分子发生光解产生自由原子或自由基碎片的技术。然后用光谱或其它方法测定产生碎片的浓度,并监测它们随时间的衰变行为。由于所用的闪光强度很高,可以产生比一般反应历程中生成的碎片浓度高许多倍的自由基,这就使闪光光解技术成为鉴定及研究自由基的非常有效的方法。

闪光光解的装置原理如图18.10.5所示。A 为石英反应管,其两端有平面窗口;B 为石英制闪光灯管,其中充以低压惰性气体,两端有金属电极;闪光灯 B 是由高压充电的电容器 C 通过金属电极放电而开动的。反应管 A 中的光解产物碎片的衰减,可以通过另一个闪光灯 F 的照射,在检测器 D 中记录下碎片的吸收光谱而实现。

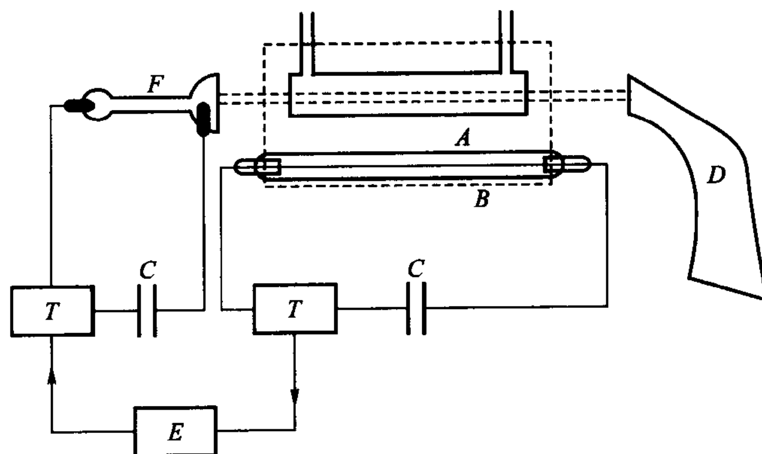
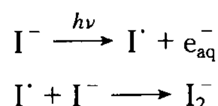


图18.10.5　闪光光解示意图

闪光光解的时间分辨率取决于闪光灯 B 闪烁时间的久暂。如果 B 的闪烁时间为20 μs,F 的闪烁时间为2～3 μs,则此种装置可测一级反应速率常数至 10^6s^{-1}(即半寿期为 10^{-6} s),二级反应速率常数可测至 $10^{11}\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$。这

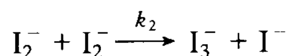
样的闪光光解仪，由于闪光灯及电容的限制，时间分辨率难以再行改进。近年来，对闪光光解技术有了重大的改进，主要的革新之处是用短脉冲或超短脉冲激光器代替一般的闪光光源，这些短脉冲激光脉冲的持续时间在微秒、纳秒甚至皮秒级，因而大大改进了测量的时间分辨。除此之外，激光脉冲是单色光，易于激发所研究的物种。激光是一种平行的相干光束，它可以几乎从法线方向上进入反应器。

用传统的闪光光解仪曾对除掉空气的 KI 水溶液进行照射。在闪光之后，于 400 nm 处出现一暂态吸收峰，这被指认是由于 I_2^- 的出现。



$$I^- \xrightarrow{h\nu} I^{\cdot} + e_{aq}^-$$
$$I^{\cdot} + I^- \longrightarrow I_2^-$$

e_{aq}^-为水化电子。I_2^- 被认为是由下述反应消失：



$$I_2^- + I_2^- \xrightarrow{k_2} I_3^- + I^-$$

曾经测量了闪光后不同时间的吸收峰的衰变，由此得出 $k_2 = 4.3 \times 10^9\ dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$。

由于弛豫法和闪光光解技术的出现把动力学测量的时间分辨率提高了好几个数量级。因此，Eigen 和 Norrish 及 Porter 获得了 1967 年的诺贝尔化学奖。

快反应测量法尚有许多别的方法，由于篇幅有限，此处不能尽述。

参考资料及课外阅读资料

1. 穆尔 J W，皮尔逊 R G. 化学动力学和历程．第二版．孙承谔，王之朴等译．北京：科学出版社，1987
2. Logan S R. Foundamentals of Chemical Kinetics. Addison Wesley Lougman, 1992
3. 黄子卿．电解质溶液导论．修订版．北京：科学出版社，1983
4. NorthA M. The Collision Theory of Chemical Reaction in Liquids. Methuen & Co LTD, 1964
5. 鲜于玉琼．扩散对溶液反应动力学的影响．化学通报，1986.9:17
6. 郭庆祥，王隽，刘有成．电子转移反应的 Marcus 理论，化学通报，1993，8:3
7. 张宝文，佟振合，吴世康．电子转移理论——1992 年诺贝尔化学奖．大学化学，1993，8(3):1
8. Reichardt C. Solvent Efferts in Organic Chemistry. Weinheins Verlag Chemie, 1979
9. 蔡清海，路嫔．松弛法动力学与热力学的一致性讨论．化学通报，1992，7:46

10. Hans strehlow. Rapid Reactions in solution. New York: VCH Publishers, 1992
11. Bernasconi F F. Relaxation Kinetics. Oxford: Academic Press, 1976
12. Strehlow H, Knoche W. 著. 化学弛豫基础. 朱志昂译, 姚允斌校. 长沙: 湖南教育出版社, 1985
13. 刘元方, 黄燕, 钱浩庆. 快化学进展. 化学通报, 1985, 3: 1
14. 高盘良. 快速反应流动法. 杨文治主编. 物理化学实验技术. 北京: 北京大学出版社, 1992

习　题

1. 已知溶剂水的粘度 $\eta(298\ \mathrm{K}) = 8.937\times10^{-4}\mathrm{kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}}$, $\eta(308\ \mathrm{K}) = 0.7225\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}}$。请计算以水为溶剂时的扩散控制反应的活化能。[16 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$]

2. 用 X 射线照射正己烷即发生解离作用, 并可测定其电导率。当 X 射线撤除后, 由于离子复合反应($R^+ + X^- \longrightarrow P$), 电导逐渐衰减。实验测定其电导率 κ 的衰减符合二级反应动力学规律

$$\frac{1}{\kappa} - \frac{1}{\kappa_0} = \frac{kt}{U_+ + U_-}$$

式中, U_+ 及 U_- 为离子 R^+ 及 X^- 的淌度。今测得 297 K 时, $k/(U_+ + U_-) = 9.8\times10^{-7}\ \mathrm{V\cdot cm}$, 其中 k 的单位为 $\mathrm{molec^{-1}\cdot cm^3\cdot s^{-1}}$。

(1) 请按扩散控制计算离子复合反应的速率常数, 并与上述实验结果相对照。

(2) 已知正己烷的介电常数 $\varepsilon = 1.87$, 且 $U_+ = 6.8\times10^{-8}\mathrm{m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}}$, $U_- = 1.3\times10^{-7}\ \mathrm{m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}}$, 求该反应的反应半径 r_{AB}。

(3) 试讨论 k 的单位是否可变为通常所用单位, 如 $\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$。

[(1) $1.13\times10^{12}\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}$, (2) $r_{AB} = 8.4\times10^{-7}\mathrm{cm}$]

3. 已知下列离子在 298 K 时之离子淌度 U_i 数据(见下表)。请根据计算各离子的扩散系数, 再计算各正负离子对间中和反应的反应速率常数, 并与表 18.3.1 之实验值相对照。

离　子	H_3O^+	NH_4^+	OH^-	OAc^-
$10^8\times U_i/\mathrm{m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}}$	36.2	7.6	19.8	4.2

溶液中的反应有没有比 $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$ 反应更快的?

[反应　　$H_3O^+ + OH^-$　　$H_3O^+ + Ac^-$　　$NH_4^+ + OAc^-$　　$NH_4^+ + OH^-$

$k_D/\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 1.27×10^{11}　　9.13×10^{10}　　2.67×10^{10}　　6.20×10^{10}]

4. 298 K 时，$\eta(H_2O,l)=0.900\times10^{-3}$ Pa·s，中性分子间扩散控制反应速率常数已知为 $k_d=7.34\times10^9\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$。

(1) 当为离子间双分子碰撞反应，请求其 k_d 值之低限及高限值(设 $r_A+r_B=0.5$ nm)。

(2) $H_3O^+ + OH^-$ 速率常数 $k_d=1.3\times10^{11}\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$，且已知 298K 时扩散系数 $D(H_3O^+)=9.31\times10^{-9}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$　$D(OH^-)=5.30\times10^{-9}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$，请计算 $\gamma(H_3O^+)+\gamma(OH^-)$，并对结果进行讨论。

[(1) k_d(低) $=1.4\times10^8\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$，$k_d$(高) $=4.2\times10^{10}\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$，(2) 6.2×10^{-10}m]

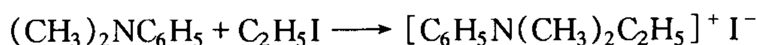
5. 络离子$[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$的碱解反应速率常数与溶液离子强度 μ 有关，实验数据如下表，表中 k_0 为无限稀释溶液中的反应速率常数。

μ	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030
k/k_0	0.718	0.631	0.562	0.515	0.475	0.447

请根据以上实验事实，分析此反应过渡态应具有什么性质？

[由$[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$与 OH^- 组成的过渡态]

6. 在甲醇和硝基苯溶液中进行 Menschutkin 反应：



$$(CH_3)_2NC_6H_5 + C_2H_5I \longrightarrow [C_6H_5N(CH_3)_2C_2H_5]^+I^-$$

请根据其反应速率常数对压力关系的测定结果(见下表中数据)，求算压力为 101.3 kPa 时之 $\Delta V^{\neq}$。

$p/101.3\text{kPa}$		1	1500	2300	2600	2875	4925
$\frac{10^5 k}{\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}}$	CH_3OH	3.18	12	—	—	27.7	57.6
	$C_6H_5NO_2$	2.24	6.15	9.15	11.3	—	—

[$\Delta^{\neq}V_m$(CH_3OH 中) $=-27.4\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta^{\neq}V_m$($C_6H_5NO_2$ 中) $=-15.1\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]

7. Swaddle 在研究 $Co(en)_n(H_2O^{18})_2^{3+}$ 与溶剂的交换反应速率时，测得 308 K 数据如下：

p/MPa	0.10	6.4	102.5	152.4	201.3	250.0	301.9
$10^5k/\text{s}^{-1}$	6.29	6.27	5.05	4.23	4.17	3.52	3.16

计算 $\Delta^{\neq}V_m$，该物理量对反应历程可提供什么信息？

$[\Delta^{\neq} V_m = 5.9\ cm^3 \cdot mol^{-1}]$

8. 某一反应被一系列同系酸催化，其 Hammett 方程为

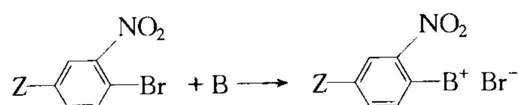
$$\lg k = \lg k_0 + \sigma\rho$$

若相应的酸解离反应的 Hammett 方程为

$$\lg k = \lg k_0 + \sigma\rho'$$

式中，σ 为取代常数，ρ、ρ' 为反应常数。请推导 Bronsted 关系式 $k = GK^{\alpha}$，并说明 α 与 ρ, ρ' 的关系。$[G = k_0, k = 10^{(\rho+\rho')}, \alpha = \sigma/2]$

9. Berlinet 和 Monack 研究 2－硝基苯溴化物的对位取代物与偶氮苯烷(piperidine)B 的反应：



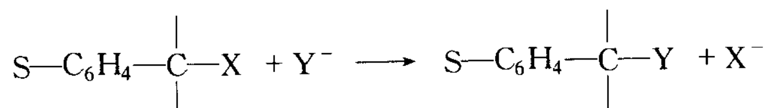
请根据实验测定的一系列不同取代基的反应速率常数(见下表中数据，298 K)及其它有关常数，求算反应常数 ρ，并求算取代基 CO_2^- 之取代常数 σ。

	Br	CO_2^-	H	CH_3	NH_2
k/s^{-1}	8.9×10^{-4}	1.2×10^{-4}	4.8×10^{-5}	7.0×10^{-6}	6.0×10^{-9}

$[\rho = 6.06, \sigma = 0.07]$

10. 间位和对位硝基取代的苯甲酸解离常数分别为 $10^{-3.49}$ 和 $10^{-3.42}\ mol\cdot dm^{-3}$，对硝基苯甲酸乙酯的皂化速率快于苯甲酸乙酯的 116 倍。已知前者的反应速率常数为 $7.2\times10^{-4}\ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$，请根据 Hammett 相关式，求间位硝基的苯甲酸皂化反应速率常数，并分析结果是否合理。$[k_m = 4.69\times10^{-4}\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}]$

11. 取代反应



今研究对位取代基对该反应速率的影响，结果如下表所示。

取代基 S	$-N(CH_3)_2$	$-OH$	$-OCH_3$	$-CN$	$-NO_2$
σ	−0.60	−0.36	−0.27	0.63	0.78
$10^{-3}r/mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}$	5.57	2.82	2.40	0.278	0.305

(1) 根据上列数据及苯甲酸解离常数 $K_s = 10^{-4.21}$，作出 Hammett 相关图。

(2) 能否由此求出反应常数 ρ 值,并以此来判断该反应是亲核的,还是亲电的?　[$\rho=-1.07$,亲电取代]

12. 对于由弱酸解离产生 H^+ 当作催化剂时,则离子强度必对催化反应速率产生影响。今考虑催化反应机理 $H^+(aq)+B(aq) \longrightarrow P(aq)$,弱酸浓度一定,在 D-H 极限公式适用范围内请推导:

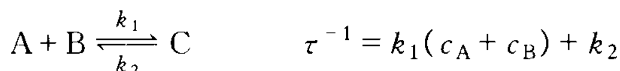
(1) $\lg[H^+]$取决于离子活度系数和离子强度;

(2) 反应速率 r 数值的对数与离子强度之关系。

13. 根据弛豫时间之概念及线性化方法推导下列元化学反应弛豫时间 τ 之表达式:



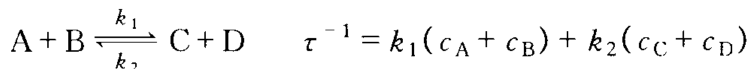
$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \qquad \tau^{-1}=k_1+k_2$$



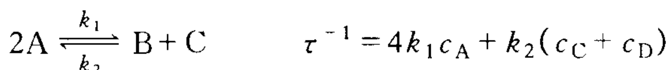
$$A+B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C \qquad \tau^{-1}=k_1(c_A+c_B)+k_2$$



$$2A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_2 \qquad \tau^{-1}=4k_1c_A+k_2$$



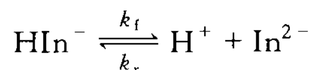
$$A+B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C+D \qquad \tau^{-1}=k_1(c_A+c_B)+k_2(c_C+c_D)$$



$$2A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B+C \qquad \tau^{-1}=4k_1c_A+k_2(c_C+c_D)$$

14. 对于任一反应 $aA+bB \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} cC+dD$,若其速率方程为 $r=k_1[A]^\alpha[B]^\beta-k_2[C]^\gamma[D]^\delta$,则其弛豫时间 τ 为 $\tau^{-1}=k_1[A]^\alpha[B]^\beta\left(\frac{\alpha a}{[A]}+\frac{\beta b}{[B]}\right)+k_2(C)^\gamma(D)^\delta\left(\frac{\gamma c}{[C]}+\frac{\delta d}{[D]}\right)$并将这一结果应用于上题中各元反应,其结果是否一致?本题 τ 之普遍表达式不仅适用于元反应,也适用于非元反应。[参见赵学庄.化学反应动力学原理(上).北京:高等教育出版社,1984:83]

15. 溴甲酚绿(HIn^-)的解离平衡如下:



$$HIn^- \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} H^+ + In^{2-}$$

实验测得下列数据:

$([H^+]+[In^{2-}])/\mu mol\cdot dm^{-3}$	4.30	6.91	50.31	85.70	129.1	176.0	286.5
$\tau^{-1}/10^6 s^{-1}$	1.01	1.16	3.13	5.56	7.87	11.24	17.2

以上浓度可不考虑离子强度之影响,计算 k_f、k_r 及 K。

[$k_f=6.75\times10^5\ s^{-1}$, $k_r=5.76\times10^{10}\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$, $K=1.17\times10^{-5}\ mol\cdot dm^{-3}$]

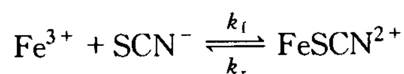
16. 用温度跃迁方法研究下列反应：$I^- + I_2 \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} I_3^-$，298 K 时不同$[I^-]_e$及$[I_2]_e$时测得弛豫时间 τ 数据如下：

$[I^-]/10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$	$[I_2]/10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$	τ/ns
0.57	0.36	70.7
3.45	0.14	32.4

求正逆反应速率常数 k_f、k_r 及平衡常数 K。

$[k_f = 6.32\times10^9\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}, k_r = 8.26\times10^6\ s^{-1}, K = 7.15\times10^2\ mol^{-1}\cdot dm^3]$

17. 今用连续流动法来测定 $FeSCN^{2+}$ 络离子生成反应：



$$Fe^{3+} + SCN^- \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} FeSCN^{2+}$$

的动力学参数。当$[Fe^{3+}]\gg[SCN^-]$时，其动力学方程可写为

$$\lg(D_\infty - D) = -([Fe^{3+}] + K^{-1})\frac{k_f t}{2.303} + \lg D_\infty$$

式中，D 为用分光光度计测定$[FeSCN^{2+}]$的光密度；K 为反应温度下该反应的热力学平衡常数；反应时间 t 可从公式 $t = xS\Delta\tau/\Delta V$ 来计算，ΔV 为时间间隔 $\Delta\tau$ 内流体流过反应体系的液体体积，x 为混合室至观测点之距离，S 为毛细管反应器的横截面。实验所用 A、B 反应液的组成为：

组成/$mol\cdot dm^{-3}$	$Fe(NO_3)_2$	NaSCN	$HClO_4$	$NaClO_4$
A	0.0200		0.20	0.147
B		0.00502	0.20	0.147

且已知 $S = 0.03701\ cm^2$，$\Delta V = 200\ cm^3$，$\Delta\tau = 24\ s$，$K = 146\ mol^{-1}\cdot dm^3$(298 K)，实验测得数据如下：

x/mm	800	700	600	500	400	300
D	0.365	0.340	0.310	0.290	0.270	0.220
D_∞	0.455	0.455	0.450	0.455	0.480	0.460

请根据以上数据，求算观察点 x 处之反应时间，并作 $\lg(D_\infty - D)$对 t 之曲线，计算该反应正逆方向上的反应速率常数 k_f 及 k_r。

19 光化学反应

§19.1 光化学基本定律

光是一种电磁辐射,表 19.1.1 中给出各种电磁辐射的波长范围。对于光化学有效的是可见光(波长范围 400～800 nm)及紫外光(波长范围 400～150 nm);红外辐射能激发分子的转动和振动,不能产生电子的激发态;X 射线则可产生核或分子内层深部电子的跃迁,从一般概念来说,这不属于光化学范围。

光具有波粒二重性。简单的光波理论不能解释光化学行为,光的粒子模型对光化学是重要的。根据此模型,光束可视为光子流,一个光子的能量 ε 是

$$\varepsilon = h\nu \tag{19.1.1}$$

h 为 Planck 常数,ν 为频率。也可以用波长 λ 或波数 $\tilde{\nu}$ 来表示光子的能量

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

式中,c 为光在真空中的速度。由于 λ 和 $\tilde{\nu}$ 与光子能量有一一对应的关系(见表 19.1.1 及式(19.1.1)),因此也可用 λ 和 $\tilde{\nu}$ 表示光子能量,前者在光化学中常用,后者在光谱学中惯用。在 SI 制中,波长用 m 或 nm 表示,但 Å(埃)仍可保留;波数则仍沿用原来光谱学中的习惯,用 cm^{-1}为单位。

在文献中光子能量还常以电子伏特(eV)作单位。

由于光子能量太小,在光化学中常用 L 个光子为计算单位,这样就有下列的换算关系:

$$1\ eV = 96.48\ kJ\cdot mol^{-1}$$

表 19.1.1　各种电磁辐射的波长及能量

波　长		波数/cm^{-1}	频率/s^{-1}	E		
				/eV	/kJ·mol^{-1}	/kcal·mol^{-1}
无线电波	3×10^{3} m	3.33×10^{-6}	9.99×10^{4}	4.13×10^{-10}	3.98×10^{-8}	9.53×10^{-9}
	3×10^{-1} m	3.33×10^{-2}	9.99×10^{8}	4.13×10^{-6}	3.98×10^{-4}	9.52×10^{-5}
微　波	6×10^{-4} m	16.7	5.00×10^{11}	2.06×10^{-3}	1.99×10^{-1}	4.77×10^{-2}
远红外	3×10^{-5} m	333	9.98×10^{12}	4.13×10^{-2}	3.99	9.53×10^{-1}
近红外	8×10^{-7} m	1.25×10^{4}	3.75×10^{14}	1.55	149.5	35.7
可见光	(800 nm)					
	400 nm	2.5×10^{4}	7.49×10^{14}	3.10	299.0	71.5
紫　外	150 nm	6.67×10^{4}	2.00×10^{15}	8.27	797.9	190.7
真空紫外	5 nm	2×10^{6}	6×10^{16}	248.0	239×10^{4}	5.72×10^{3}
X 射线	10^{-4} nm	10^{11}	3×10^{21}	1.24×10^{7}	1.20×10^{9}	2.86×10^{8}

光的强度用光子流强度 I 表示：

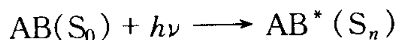
$$I = nc$$

式中 c 是光速，n 为光子密度(单位体积中的光子数)，因此，I 的意义是单位时间单位面积上流过的光子数，单位 $m^{-2}\cdot s^{-1}$。在一般光化学实验中，常把每秒的光子数也作为光强度，显然它是受光面积和光子流强度 I 的乘积。

对于光化学规律最早的发现是 19 世纪 Grotthus 和 Draper 总结的规律："只有被吸收的光才对光化学过程是有效的"。

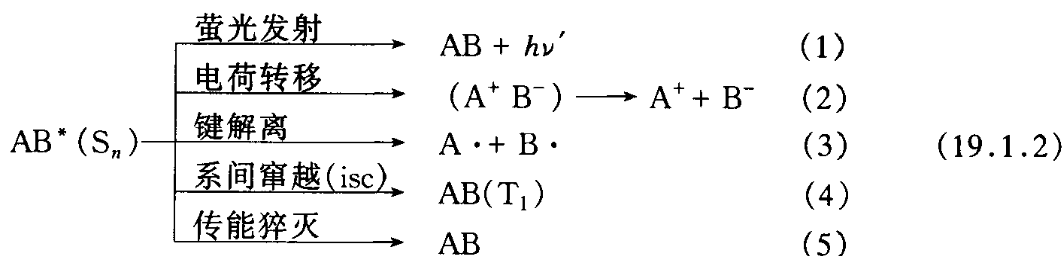
光化学最根本的一条定律是 20 世纪初由 Stark 和 Einstein 分别提出来的光化当量定律："一个分子吸收一个光子而被活化"，它也被称为 Einstein 定律。

如果光子用 $h\nu$ 表示，Einstein 定律可表示为



$$AB(S_0) + h\nu \longrightarrow AB^*(S_n)$$

绝大多数分子特别是有机化合物分子都没有不成对的电子，因而它们的基态是单线态(S_0)。吸光后通过电子跃迁被激发至第 n 个激发单线态(S_n)。$AB^*(S_n)$可能遇到的"命运"有几种，其中有光化学过程，也有光物理过程。它们也可能同时进行，因而形成了各个通道的竞争。



为了衡量一个光量子引致指定的物理或化学过程的效率，在光化学中定义 ϕ 为一个过程的量子产率，其定义如下

$$\phi = \frac{\text{指定过程发生变化的反应物或产物的分子数}}{\text{被吸收的光子数}}$$

$$= \frac{\text{指定过程的反应速率}}{\text{吸收光子速率}} = \frac{r}{I_0} \tag{19.1.3}$$

式中，I_0 一般称为被吸收的光强度（光子数/秒）。指定过程的反应速率 r 可以按任何化学动力学的方法测量，光强度 I_0 可以用物理或化学的露光计测量，因此量子产率 ϕ 可以从实验量得。

对于反应(19.1.2)中的过程(1)，按 ϕ 的定义，有

$$\phi_1 = \frac{r_1}{I_0}$$

而且，由于假定 A^* 在反应(19.1.2)中只有四种衰变方式，故

$$\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 = \frac{r_1 + r_2 + r_3 + r_4}{I_0}$$

$$= 1 \tag{19.1.4}$$

Einstein 过程 $A + h\nu \longrightarrow A^*$ 的量子产率显然等于 1。

量子产率 ϕ 是了解光化学反应历程的一个敲门砖。ϕ 值并不一定都小于 1，有时也可以大于 1，因为分解产物还可以进行链反应，如光引发的 $H_2 + Br_2$ 链反应。

§19.2 光的吸收

当平行的单色光通过一个均匀的吸收介质时，未被吸收而透过吸收介质的光的强度 I 服从 Lambert－Beer 定律：

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon l c) \tag{19.2.1}$$

式中 I_0 为入射光的光强，l 为吸收介质厚度，c 为吸收质的摩尔浓度，ε 为吸收质的摩尔吸光系数或消光系数，ε 值与入射光的波长、温度及溶剂性质有关，但与吸收质的浓度无关。如果溶液中有不只一种吸收质，Lambert - Beer 定律采取下列形式：

$$I = I_0 \exp\left(-\sum_i \varepsilon_i l c_i\right) \tag{19.2.2}$$

ε_i 及 c_i 分别为吸收质 i 的摩尔吸光系数和浓度。加和遍及于溶液中所有能吸收光的物种。

紫外吸收光谱经常就是用 ε 或 $\lg\varepsilon$ 对波长 λ 或波数 $\tilde{\nu}$ 作的图。在分子中，电子的跃迁往往伴随有转动和振动能级的改变，因此吸收光谱不是谱线，而是由一系列密集的谱线组成的谱带，分子振动、转动光谱则在红外辐射区出现。图 19.2.1 给出典型的芳香酮——二苯酮和 1,3 - 丁二烯的紫外吸收光谱。二苯酮在 253.7 nm 及 366.0 nm 之间有两个吸收峰，而 1,3 - 丁二烯则只有位于 200.0 ~253.7 nm 之间有一个吸收峰。在吸收峰处的 ε 值(用 ε_{max} 表示)常可以作为吸收谱带的强度的一种度量。在用光吸收法确定浓度时所用的光波长经常选为相应于 ε_{max} 的波长 λ_{max}，因为此时吸收最大。

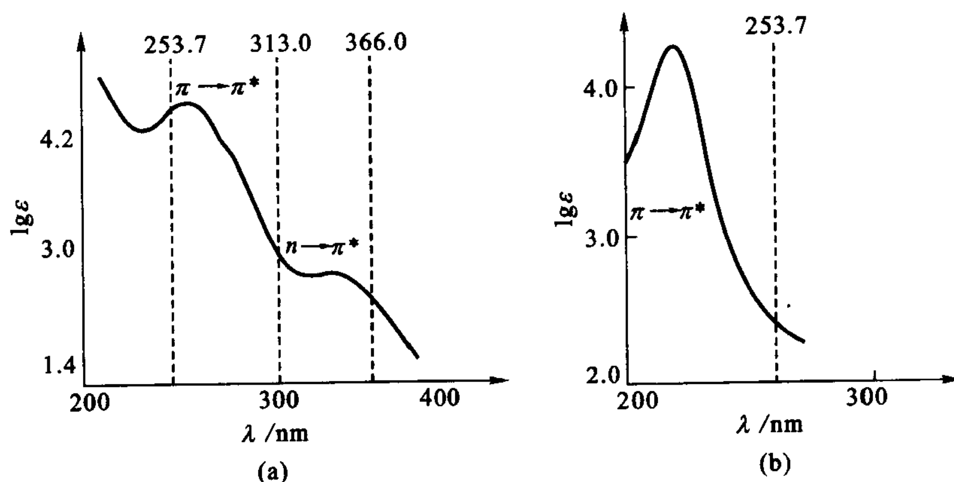


图 19.2.1　吸收光谱图

(a) 二苯酮紫外吸收光谱；(b) 1,3 - 丁二烯紫外吸收光谱

由式(19.2.1)知道，光强 I 并不与浓度有比例关系，而 $\lg I$ 则与浓度呈正比。因此，常定义

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \tag{19.2.3}$$

A 被称为光密度或吸收度。

于是

$$A = \varepsilon lc = \sum_i \varepsilon_i l c_i \tag{19.2.4}$$

在吸收光谱的工作中，

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{19.2.5}$$

常被称为透光率。由式(19.2.3)及式(19.2.5)可知

$$A = \lg \frac{1}{T} \tag{19.2.6}$$

在近代的吸收光谱仪器中，透射光被光电管转化为电压信号；在示波器中，电压信号再被电子线路转换为光密度和透光率。

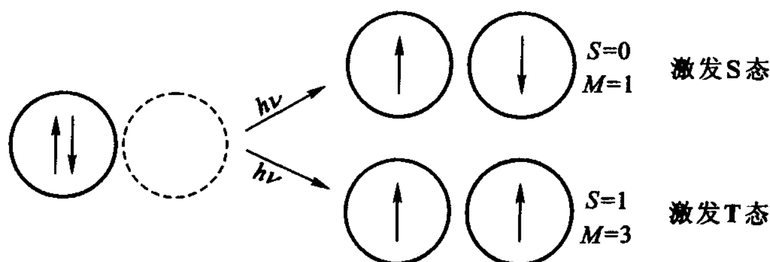
§19.3 电子跃迁

分子吸收光子后电子跃迁至高能态，产生电子激发态分子。现在需要知道的是，电子被激发至何能态以及激发态分子的能量如何？

电子跃迁时分子的重度 M 起重要作用，按定义

$$M = 2S + 1$$

S 为分子中电子的总自旋量子数，M 代表分子中电子的总自旋角动量在 z 方向上的分量的可能值。如果分子中的电子自旋都是成对的，$S = 0$，因此，$M = 1$，这种态被称为单线态或 S 态。对大多数分子(O_2 及 S_2 例外)，特别是对绝大多数的有机化合物分子而言，基态分子中电子自旋总是成对的，因此分子的基态大都为单线态或 S 态(以 S_0 表示之)。在考虑电子跃迁时，我们只考虑激发时涉及的那一对电子，假设其它电子状态在激发时不变，这样就将出现两种可能的情况：



如果被激发至空轨道的电子的自旋与原先在基态轨道的方向相同，则激发态的 $S=0, M=1$，此种电子激发态仍属 S 态，按其能量的高低可以 S_1、S_2、… 表示之。如果受激电子的自旋方向与原在基态的相反，产生了在两个轨道中的自旋方向平行的两个电子，则 $S=1, M=3$，此种态被称做三线态。因为在磁场中，分子中电子的总自旋角动量在磁场方向可以有三个不同值的分量，因此，三线态是三度简并的态，以 T 表示，按能量高低可有 T_1、T_2、… 等激发 T 态。

由于在三线态中，两个处于不同轨道的电子的自旋平行，两个电子轨道在空间的交盖较少，电子的平均间距变长，因而互相排斥的作用减低，所以 T 态的能量总比相应的 S 态为低(图 19.3.1)。

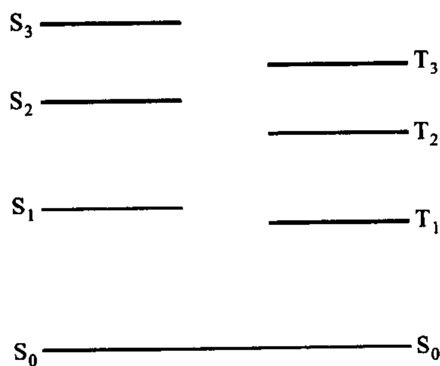


图 19.3.1 电子跃迁能级图

电子跃迁光谱(吸收或发射光谱)谱带的位置决定于电子在 n 和 m 两态间跃迁的能量差，即 $\Delta E = E_m - E_n (m > n)$，而谱带的强度则与许多因素有关。

光谱带的强度不同是由于电子的跃迁概率不同。高强度谱带有大的跃迁概率，这种跃迁被称为是允许的；强度弱的谱带的跃迁概率小，这种跃迁则称为是禁阻的。

电子光谱也和其它光谱一样，从理论和实验结果可以得出一些选则，它告知何种跃迁是禁阻的，何者为允许的。举例来说，电子自旋方向改变的跃迁就是禁阻的，由于电子自旋的改变引起重度 M 的改变，因此，由 S 态向 T 态，或反之的跃迁是禁阻的。在正常情况下，由 S 态向 T 态的跃迁是高度禁阻的，其跃迁概率只有 10^{-5}的数量级。但是，当有重原子或有顺磁物质在体系中存在时，这个自旋禁阻的选则就不一定服从了。例如在 C_2H_5I(I 作为重原子)溶剂中，1－氯萘在液相中的吸收谱带(400 nm→500 nm，S→T 跃迁)强度可增加 4～5 倍。

§ 19.4 Franck－Condon 原则

分子中的电子发生跃迁时伴随有转动和振动能级的变化，这种变化构成了吸收光谱的振动精细结构。与电子跃迁不同，从分子中的一个电子态至另一个电子态时，对振动能级的变化没有选则，因而从基态 S_0 的 $\nu=0$ 振动能级至 S_1 态中任何一个振动能级的跃迁均为可能，但是振动精细结构中各谱线的相对强度都可以由 Franck－Condon 原则来决定。

用双原子分子的光谱最容易说明 Franck－Condon 原则，它可以推广至多原

子分子的情况。

Franck - Condon 原则认为：相对于双原子分子的振动周期（约为 10^{-13}s）而言，电子跃迁所需的时间是极短的（约为 10^{-15}s）。因此，在电子跃迁的瞬间内，核间距和速度都可以是固定不变的。

图 19.4.1 给出了双原子分子的基态和第一激发态的势能曲线，横坐标为核间距，纵坐标为势能。由于激发态比基态的稳定性差，因此激发态的势能曲线一般都位于基态的右上方；而且，电子被激发时跃迁至推斥的反键轨道，所以激发态的势能曲线一般而言均向大的核间距方向偏移。按照 Franck - Condon 原则，分子被由基态激发至第一激发态时，必然沿着垂直于核间距坐标的线跃迁（图 19.4.1 中箭头所示方向），这种跃迁可称之为 Franck - Condon 跃迁。

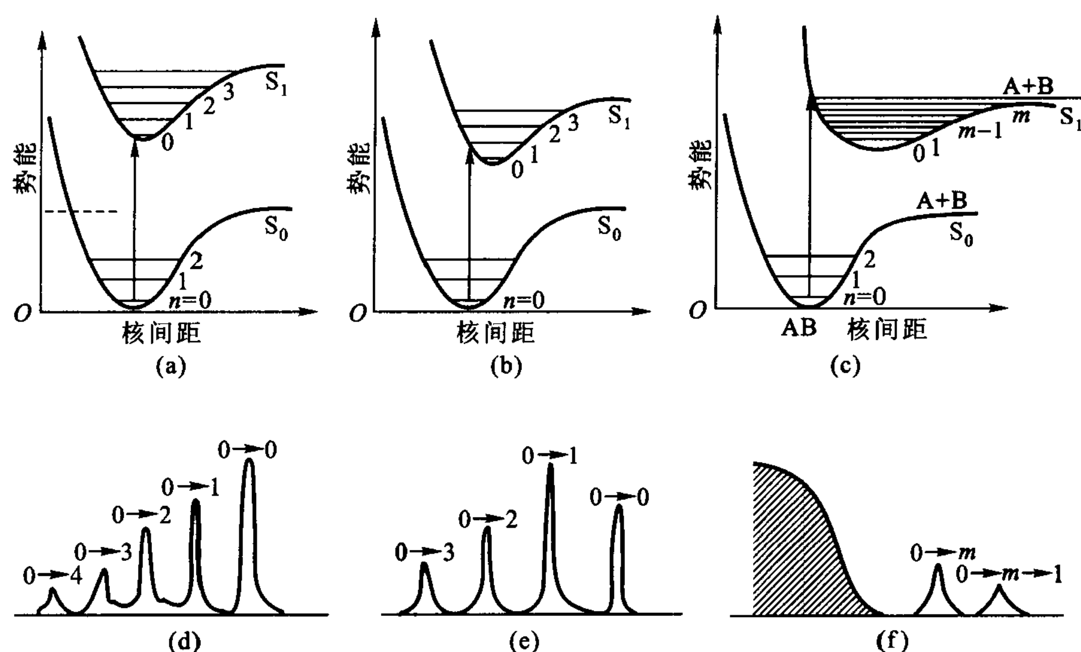


图 19.4.1 双原子分子电子跃迁势能曲线相应的振动精细谱带

图 19.4.1(a)中电子激发态的平衡核间距与基态相似。根据 Franck - Condon 原则，只有从基态的 $n=0$ 振动能级至激发态的 $n'=0$ 振动能级的跃迁（即 0→0 跃迁）概率最大；由于从基态的 $n=0$ 至激发态的 $n'=1$、2、…等振动能级跃迁时，核间距要依次发生相当大的变化。所以在这种情况下，振动谱线以 0→0 跃迁的强度最大。在图 19.4.1(b)中，根据 Franck - Condon 原则可以预言，不是 0→0 跃迁，而是 0→1 跃迁谱线的强度最大[见(e)]。有时激发态的平衡核间距位移如此之大，以至于由基态 $n=0$ 出发的 Franck - Condon 跃迁与激发态势能曲线相交于离解渐近线之上[图 19.4.1(c)]。这是因为电子被激发后，分子

立即进行振动，此时原子间已无回收力，因而分子立即解离为原子。在这种情况下，向渐近线以下的不连续跃迁虽然是可能的，但强度不大[图 19.4.1 中之(f)，$0\to m$，$0\to m-1$ 等]；向渐近线以上的跃迁由于没有量子化条件的限制(能量不是分立的)而呈现为连续的吸收谱，这时电子跃迁导致分子的解离，至少解离产物之一是处于激发态。

Franck－Condon 原则也适用于发射过程。由于在凝聚相中，激发态之间的振动能及电子能弛豫过程的速率比发射辐射的速率快得多，因此发射辐射总是从最低激发态的 $n'=0$ 振动态出发的[图 19.4.2(a)]，图 19.4.2(b)示出相应的发射 Fanck－Condon 跃迁。按照 Franck－Condon 原则，最概然的发射是自 S_1 态的 $n'=0$ 垂直发射的；与吸收相反，基态势能曲线的最低点现在位于最低激发态势能曲线的最小点的左方，因此最概然发射将产生一伸长了的基态，而吸收时随着跃迁产生一个压缩了的激发态，图 19.4.2(b)示出了发射谱振动结构的相对强度。

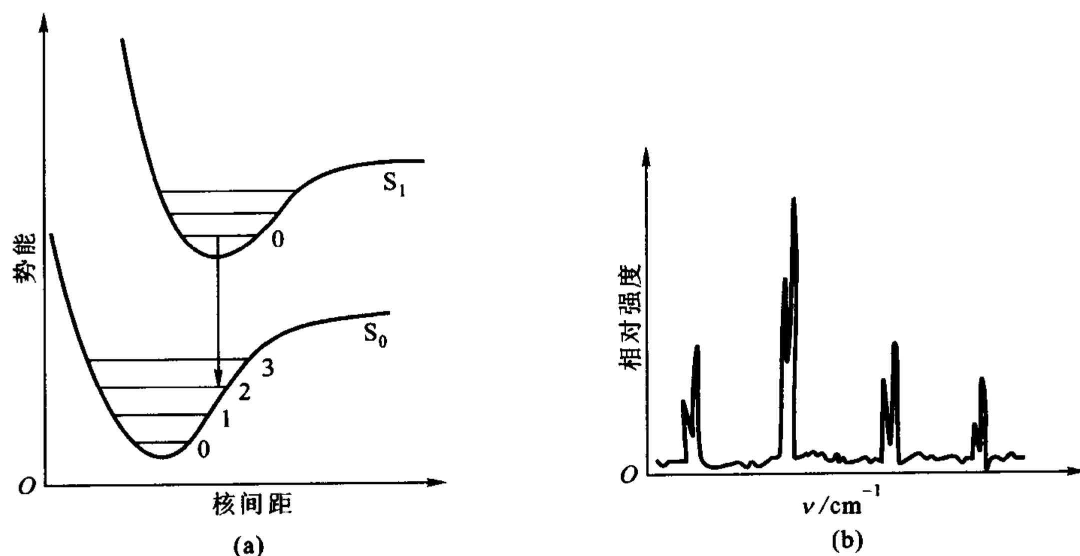


图 19.4.2　发射过程的 Franck－Condon 跃迁

§19.5　电子激发态

分子的吸收光谱可以提供关于激发态的构型、能量和寿命等重要信息。对于在凝聚相中的光化学过程，绝大多数是发生于分子被激发至第一激发态之 S 或 T 态。因此，如果 S_1 态及 T_1 态的性质能从吸收光谱(或发射光谱)得到，这对

了解光化学过程的实质是十分重要的。

在25℃或更低的温度,一个处于热平衡的 S_1 态将处于振动的最低能级($n'=0$),这个态的能量因而可以相应地从吸收光谱的0—0带的 $S_0(n=0)$ 至 $S_1(n'=0)$ 的跃迁能来给出。通常假设吸收光谱中波长最长谱带是0—0带。如果电子光谱在25℃不具有振动精细结构,降低温度或改变溶剂常有助于观察振动结构。

处于电子激发态的分子具有很大的过剩能量,这有利于化学反应的发生;但这些高度富能的分子的寿命很短,经常在化学反应未发生之前就失去激发能而回至基态。因此,光化学反应能否发生,取决于激发态发生化学过程和能量衰减过程的相对速率。

电子激发态的能量衰减有三种方式:

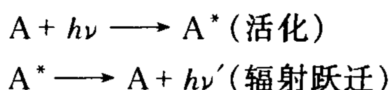
(1) 辐射跃迁;

(2) 无辐射跃迁;

(3) 分子间传能。

前二种能量衰减方式是分子内部传能过程,第三种则为分子间的传能过程。

辐射跃迁是指激发态分子通过放射光子而退活化至基态的过程:



$$A + h\nu \longrightarrow A^*(\text{活化})$$
$$A^* \longrightarrow A + h\nu'(\text{辐射跃迁})$$

对于孤立的分子,发射的频率和吸收的频率是相同的,即 $\nu'=\nu$。但是实际上,特别是在凝聚相中,总是观察到从最低激发态的零振动能级向基态发射,因此,$\nu'<\nu$,这是因为高激发态的弛豫过程速率极快,来不及发射光子,故发射光子总是从第一激发态(S_1 或 T_1 态)的 $n'=0$ 振动能级向基态进行的,所发射出的辐射强度和久暂是可以用实验测量的。

如果发射是从 S_1 态的 $n'=0$ 振动能级向基态 S_0 进行的,此种辐射叫做萤光;如果发射是从 T_1 态($n'=0$)发出的,则称为磷光。换句话说,萤光是没有重度改变的辐射跃迁,而磷光则为有重度改变的辐射跃迁。因此,萤光的波长比磷光的短[图19.5.1(a)]。根据自旋选则,重度不同的电子态之间的跃迁是禁阻的,所以磷光的强度远比萤光者弱[图19.5.1(b)]。萤光和磷光光谱的振动精细结构的谱线强度仍然可以用 Franck - Condon 原则来解释。

无辐射跃迁是指发生在激发态分子内部的不发射光子的能量衰变过程。这里也有两种能量衰变过程:内转变,简写为 ic),是重度不改变的电子态之间的无辐射跃迁;而系间窜越,简写为 isc),则为不同重度的电子态间的无辐射跃迁。无辐射跃迁之发生,是因为电子激发态的势能曲线有时相交,这时如果高激发态(如 S_2)的零点能和低激发态(如 S_1 或 T_1)的某一个高振动激发能级的能量相

同，则原则上可以从 S_2 态过渡到 S_1 态或 T_1 态，这就是由 S_2 态向 S_1 或 T_1 的内转变或系间窜越。如果开始时分子中的电子被激发至 S_2 的高振动态，由于高激发态的振动弛豫非常快（经过几次分子碰撞即完成），则体系很快退活化至 S_2 的 $n'=0$ 振动能级，过剩的能量快速地消散于介质（例如溶剂）之中（图 19.5.2）。无辐射跃迁一般用⁓⁓→表示。

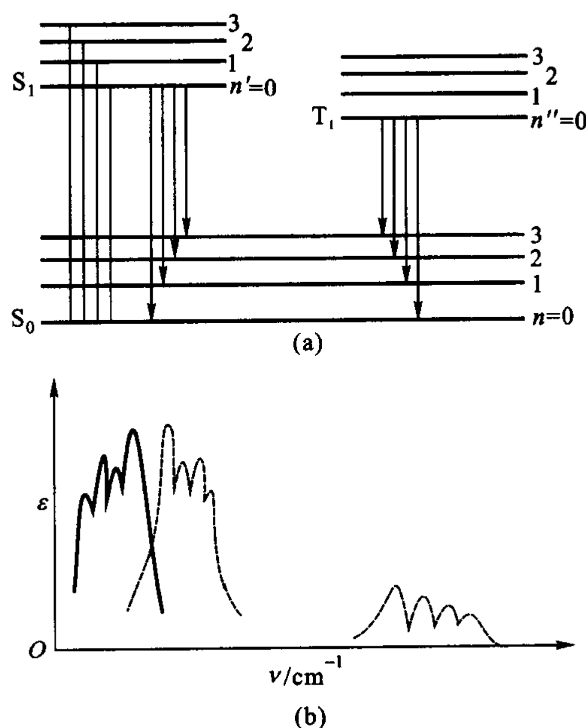


图 19.5.1　(a)吸收、萤光和磷光示意图；(b)相应的吸收和发射(虚线)光谱

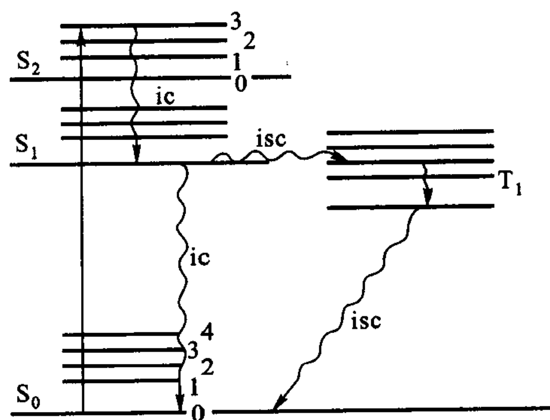


图 19.5.2　无辐射跃迁示意图

在激发态的 S 态之间的内转变极快，因而高激发 S 态的寿命很短(10^{-11}～10^{-13} s)，除少数例子外，在任何辐射跃迁或光化反应发生之前就退活化至 S_1 激发态；与此相同，高激发的 T 态的寿命同样如此之短，也不能允许任何辐射跃迁或光化反应在它们退活化至 T_1 态之前发生。因此，只有 S_1 和 T_1 态是能够与环境呈热平衡的激发态，达到 T_1 态的最重要的系间窜越是 $S_1 \rightsquigarrow T_1$ 过程。由于这时电子自旋发生变化，此过程的速率比高激发态之间的内转变的速率慢得多，反转的系间窜越即 $T_1(n=0) \rightsquigarrow S_1(n'=0)$ 是一个吸热过程，除非 T_1 态分子获能，否则不会发生。

内转变和系间窜越过程的速率决定于所涉及的两个电子态的最低振动能级的间距大小：间距越大，则过程速率越慢，故内转变 $S_1 \rightsquigarrow S_0$ 和系间窜跃 $T_1 \rightsquigarrow S_0$ 的相对效率就较低。由于 S_0 与 S_1 以及 T_1 和 S_0 之间的低振动能级间距很大，如果分子能够放射萤光或磷光的话，则上述内转变和系间窜跃就有可能与萤光或磷光同时发生。

以上所述的能量衰减(或退活化)过程系分子内能衰减，它们是单分子过程，其速率与第一激发态的浓度呈正比。这些过程可用一态图或 Jablonski 图来表示。

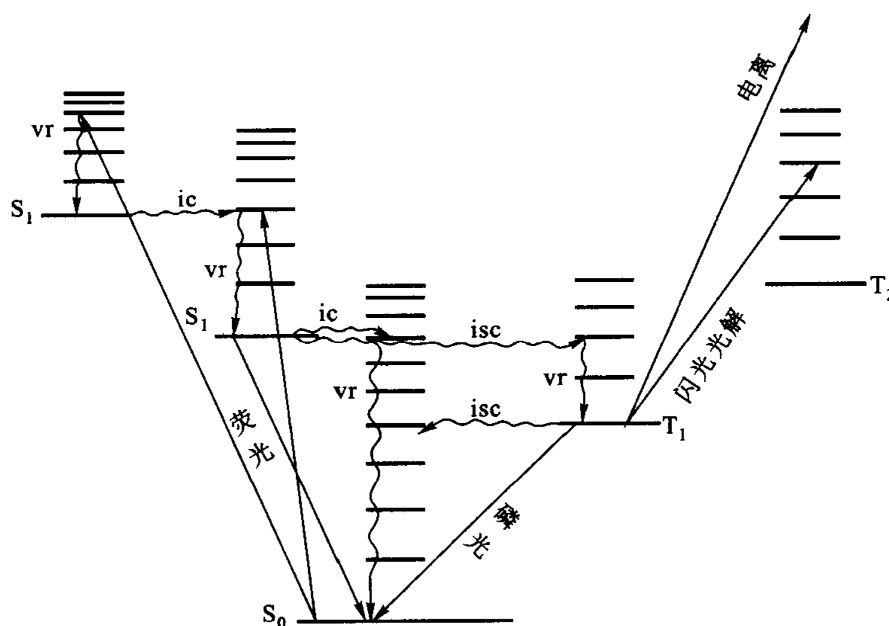
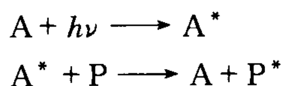


图 19.5.3 Jablonski 图

分子间传能过程是电子激发态能衰减的第三种方式。它是借助于分子的碰撞实现的，因而是双分子过程



$$A + h\nu \longrightarrow A^*$$
$$A^* + P \longrightarrow A + P^*$$

激发态 A^* 称为电子能给体,P 为电子能受体,P 可以是体系中存在的任何分子。这种过程是光激分子退活化的一种有效方式,痕量的杂质就能使激发态分子退活化。由于这个原因,在光化学的研究工作中,必须严格地提纯溶质和溶剂,尤其是氧分子,对于三重态分子,它是极为灵敏的退活化剂,所以对涉及 T 态的光化学体系必须严格除氧。

§19.6 分子内部能量衰减过程的动力学示例

分子内部能量衰减过程是单分子过程,其速率因此可写为

$$\text{衰减速率} = k[S_1 \text{ 或 } T_1]$$

式中,$[S_1]$或$[T_1]$为第一激发态浓度,k 为衰减过程速率常数(s^{-1})。如果从 S_1 或 T_1 态可以同时进行 n 个衰减过程,则

$$k = \sum_{i=1}^{n} k_i$$

我们已知,对于单分子过程,反应物种的平均寿命 τ 可以写为

$$\tau = \frac{1}{k} \tag{19.6.1}$$

如同时有 n 个过程可以发生,则

$$\tau = \frac{1}{\sum_{i}^{n} k_i} \tag{19.6.2}$$

假设萤光发射是 S_1 态能衰减的唯一方式,其它无辐射跃迁不存在,则

$$\tau_f^0 = \frac{1}{k_f} \tag{19.6.3}$$

式中,k_f 为萤光发射的速率常数,τ_f^0 称为萤光的自然辐射寿命。但如果和萤光发射的同时还有自 S_1 态的内转变及向 T_2 态的系间窜越,则

$$\tau_f = \frac{1}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \tag{19.6.4}$$

式中,k_{ic}及 k_{isc}分别为内转变及系间窜越的速率常数。显然,$\tau_f < \tau_f^0$。萤光寿命 τ_f 可用实验方法测定。但由式(19.6.4)可知,只知道 τ_f 并不能求出 k_f。

光化学中另外一个可测量的是量子产率 ϕ。根据 ϕ 的定义,萤光的量子产

率 ϕ_f 是

$$\phi_f = \frac{k_f[S_1]}{I_0} \tag{19.6.5}$$

显然，欲求 k_f 必需知$[S_1]$。当用激发光照射时，假设基态分子 S_0 被光激发跃迁至第一激发态 S_1 态，同时，如图 19.6.1 中所示的分子能量衰减过程也很快发生。只要照射光强度不变，很快 S_1 及 T_1 态卽达稳态，这时

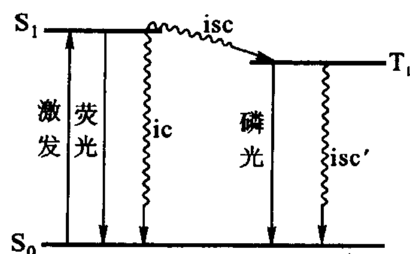


图 19.6.1 分子内的能量衰减过程

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_0 - (k_f + k_{ic} + k_{isc})[S_1] = 0 \tag{19.6.6}$$

$$\frac{d[T_1]}{dt} = k_{isc}[S_1] - (k_P + k_{isc})[T_1] = 0 \tag{19.6.7}$$

由式(19.6.6)及式(19.6.7)，可求得 S_1 及 T_1 的稳态浓度：

$$[S_1]_{ss} = \frac{I_0}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \tag{19.6.8}$$

$$[T_1]_{ss} = \frac{k_{isc}}{k_P + k'_{isc}} \times \frac{I_0}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \tag{19.6.9}$$

根据式(19.6.4)，式(19.6.8)尚可写为

$$[S_1]_{ss} = \tau_f I_0$$

由此代入式(19.6.5)，得到

$$\phi_f = k_f \tau_f$$

或

$$k_f = \frac{\phi_f}{\tau_f} \tag{19.6.10}$$

根据式(19.6.3)，萤光的自然辐射寿命 τ_f^0 为

$$\tau_f^0 = \frac{\tau_f}{\phi_f}$$

磷光发射的速率常数也可用类似方法求出。我们有

$$\begin{aligned}\phi_P &= \frac{k_P[T_1]}{I_0} \\ &= \frac{k_P}{k_P + k'_{isc}} \times \frac{k_{isc}}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \\ &= \tau_P k_P \cdot \tau_f k_{isc}\end{aligned}$$

$$= \tau_P k_P \phi_{isc}$$
$$= \tau_P k_P (1 - \phi_f - \phi_{ic})$$

这是因为 $\phi_f + \phi_{ic} + \phi_{isc} = 1$，而 $\tau_f k_{isc} = \phi_{isc}$。如果假设自 S_1 态向 S_0。

表 19.6.1　激发态分子能散逸速率常数

速率常数	k/s^{-1}	速率常数	k/s^{-1}
k_f	$10^6 \sim 10^9$	k_P	$10^{-2} \sim 10^4$
k_{ic}	$10^6 \sim 10^{12}$	k'_{isc}	$10^{-2} \sim 10^5$
k_{isc}	$10^4 \sim 10^{12}$		

态的能量衰减只有发射萤光这一种方式，则内转变可忽略，这实际上意味着每一个不发射萤光的分子均转变为 T_1 态，对许多有机化合物而言，这常常是对的。于是自上式可得

$$k_P = \frac{\phi_P}{\tau_P(1 - \phi_f)}$$

如仍设上述假设成立，则

$$k_{isc} = \frac{1 - \phi_f}{\tau_f}$$

$$k'_{isc} = \frac{(1 - \phi_f - \phi_P)}{\tau_P(1 - \phi_f)}$$

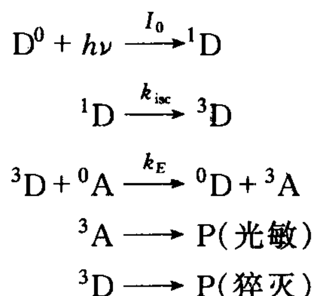
§19.7　光敏和猝灭

光敏和猝灭是电子激发态的分子间传能过程。这种分子间传能的方法常被用来产生三线态分子，因为系间窜越 $S_1 \rightsquigarrow T_1$ 过程由于是自旋禁阻的，因而效率不高。在分子间传能过程中，电子激发能是在给体(激发态分子)和受体(常是基态分子)之间进行的。

由给体的 S_1 态向受体的 S_1 态传能是可能的，但是由于 S_1 态的寿命($\tau_{S_1} \approx 10^{-8}$ s)远较 T_1 态的寿命($\tau_{T_1} \approx 10^{-6}$ s)短，故传能实际上受到限制。自 S_1 态向 T_1 态的传能过程是自旋禁阻的，在给体和受体的 T_1 态之间的传能过程无论从能量或自旋选则来说，往往都是可能的。最简单的 T_1—T_1 态传能要求给体的三线态能量($E_{三线态} = E_{T_1} — E_{S_0}$)要比受体的三线态能量大。如果此条件能满足，则给体的三线态与受体的基态分子的每一次碰撞几乎都能发生能量的传递。因而在液相中，此种传能过程是扩散控制的，并且在动力学上是准一级的(一般

情况下,[受体]>>[给体],以保证给体的 S_1 态不致发生能量的传递)。

T—T 态传能的机理可考虑如下:



$$D^0 + h\nu \xrightarrow{I_0} {}^1D$$
$${}^1D \xrightarrow{k_{isc}} {}^3D$$
$${}^3D + {}^0A \xrightarrow{k_E} {}^0D + {}^3A$$
$${}^3A \longrightarrow P(\text{光敏})$$
$${}^3D \longrightarrow P(\text{猝灭})$$

式中,D 及 A 分别代表给体及受体,其左上方的角注 1 或 3 代表单线态或三线态,0 代表基态。在光敏的情况下,A 是主要反应物,但它在实验条件下不吸收光子。利用 D 的光激发,把能量传给 A,后者转变为激发态而可发生光化反应,D 称为光敏剂。例如,波长为 253.7 nm 的紫外线辐射并不被 H_2 吸收,用它照射 H_2,H_2 并不分解,虽然此辐射的能量($471.5\ kJ\cdot mol^{-1}$)比 H_2 的解离能($435.2\ kJ\cdot mol^{-1}$)大。加入微量汞蒸气于 H_2 后,H_2 立即分解。此处汞蒸气即为 H_2 光分解的光敏剂,它能吸收波长为 253.7 nm 的光子。反之,如果 ^3D 是希望得到的产物,则 A 的存在可使所有的 ^3D 分子的激发能衰减,从而使萤光特别是磷光猝灭,此时 A 则称为猝灭剂。

分子间传能速率常数 k_E 可以利用磷光条件求出。

有受体 A 存在时的磷光量子产率是

$$\phi_P = \frac{k_P[T_1]}{I_0}$$

当受体 A 不存在时,磷光的量子产率为

$$\phi_P^0 = \frac{k_P[T_1]_0}{I_0}$$

因此

$$\frac{\phi_P}{\phi_P^0} = \frac{[T_1]}{[T_1]_0} \tag{19.7.1}$$

$[T_1]_0$ 为无受体存在时三线态的浓度。由稳态条件可得

$$[T_1] = \frac{k_{isc}}{k_P + k'_{isc} + k_E[A]} \times \frac{I_0}{k_f + k_{ic} + k_{isc}}$$

$$[T_1]_0 = \frac{k_{isc}}{k_P + k'_{isc}} \times \frac{I_0}{k_f + k_{ic} + k_{isc}}$$

式中，$k_E[A][T_1]$是传能速率。将稳态浓度代入式(19.7.1)，得到

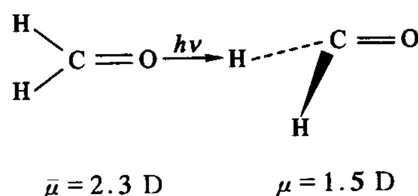
$$\frac{\phi_P^0}{\phi_P}=1+\frac{k_E}{k_P+k'_{isc}}[A] \tag{19.7.2}$$

式(19.7.2)称为 Stern－Volmer 公式。如果传能机理果真如上所述，则将 ϕ_P^0/ϕ_P 对受体浓度[A]作图，应得一直线，其斜率为 $k_E/(k_P+k'_{isc})$。由于 k_P 及 k'_{isc}均为可知，故可自 Stern－Volmer 公式求出传能速率常数 k_E。

§19.8　光化学反应

这里，光化学反应是指电子激发态分子进行化学反应的过程。光化学反应对人类极其重要，它提供了人类全部食物的来源以及除原子能源以外的能源。这类反应往往是很复杂的，例如植物的光合作用等，但其原理不外是光激分子与其它分子之间发生的化学反应。

电子激发态分子的构型、电子排布以及反应性能均与基态分子有别。例如，乙炔(C_2H_2)的基态分子是线性的，但电子激发态乙炔分子则略呈弯曲状；甲醛分子在基态位于一平面上，但 S_1 态甲醛分子则扭曲成金字塔形状，二者的偶极矩值 μ 的不同，说明二者的电子排布不同。



由于电子激发态分子是电子跃迁的结果，所以激发态中有未填满的电子轨道，这给发生化学反应提供了机会，因而电子激发态分子一般具有比基态分子较强的反应性能和与基态分子不同的反应通道。从这个意义上说，可以认为激发态分子是与基态分子不同的物种。

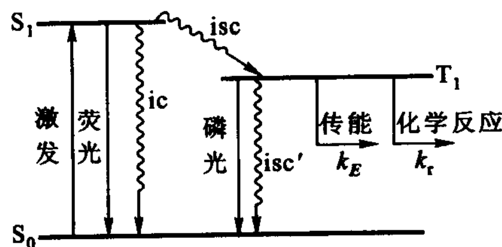


图 19.8.1　简单光化学反应示意图

这里仅就最简单的光化反应(见图 19.8.1)作一般的动力学讨论。假设：(1)化学反应为电子激发态分子 A^* 与另一分子 R 的双分子反应；(2)反应产物

不再与 A^* 或 A 继续进行反应；(3) A^* 为三线态 T_1。根据图 19.8.1，用稳态近似，得到

$$[S_1]_{ss}=\frac{I_0}{k_f+k_{ic}+k_{isc}}$$

$$[T_1]_{ss}=\frac{k_{isc}[S_1]}{k_P+k'_{isc}+k_E[A]+k_r[R]}$$

化学反应过程的量子产率 ϕ_r 是

$$\phi_r=\frac{k_r[R][T_1]}{I_0}$$

将 T_1 的稳态浓度代入上式，取 ϕ_r 的倒数并加以整理，得到

$$\frac{1}{\phi_r}=\frac{I_0}{k_{isc}[S_1]}\left(1+\frac{k_d}{k_r[R]}+\frac{k_E[A]}{k_r[R]}\right) \tag{19.8.1}$$

式中，$k_d=k_P+k'_{isc}$。若体系中不存在猝灭剂，$[A]=0$。此时的量子产率 ϕ_r^0 为

$$\frac{1}{\phi_r^0}=\frac{1}{k_{isc}[S_1]}\left(1+\frac{k_d}{k_r[R]}\right) \tag{19.8.2}$$

将式(19.8.1)及式(19.8.2)相除，得到

$$\frac{\phi_r^0}{\phi_r}=1+\frac{k_E}{k_d+k_r[R]}[A] \tag{19.8.3}$$

猝灭剂不存在时，T_1 态的寿命 τ_P 为

$$\tau_P=\frac{1}{k_d+k_r[R]} \tag{19.8.4}$$

将式(19.8.4)代入式(19.8.3)，得到

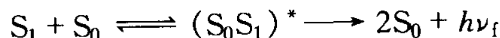
$$\frac{\phi_r^0}{\phi_r}=1+k_E\tau_P[A] \tag{19.8.5}$$

要求双分子反应速率常数 k_r，可先将反应物 R 的浓度[R]固定，在已知猝灭剂浓度[A]时测定 ϕ_r^0/ϕ_r，然后把 ϕ_r^0/ϕ_r 对不同的[A]作图，得一直线，其斜率为 $k_E\tau_P$，这个值与[R]有关。再在不同的[R]值下重作实验，得一系列 $k_E\tau_P$ 值。如果选择受体之 T_1 态的能量远比给体 T_1 态者低，则此时之传能为扩散控制，因而 $k_E=k_d$。k_d 为扩散控制反应的速率常数，可按下面的近似式计算：

$$k_d=\frac{8RT}{3000\eta}\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$$

式中，η 为粘度系数。最后把 $1/\tau_P$ 对[R]作图，按式(19.8.4)应得到一直线，其斜率为 k_r，截距为 k_d。

作为最简单的光化反应的实例，可举出萘烯在醇中的光化二聚作用。这时激发态分子与另一个完全相同或十分相似的基态分子作用，产生一个二聚激发态(或称为受激准分子)。$10^{-6}\,mol\cdot dm^{-3}$萘烯乙醇溶液对波长 360～400 nm 显示十分典型的、有振动结构的萤光光谱；但是更浓的溶液(直到浓度为 $3\times10^{-3}\,mol\cdot dm^{-3}$)的萤光光谱则以 $\lambda_{max}=400$ nm 的无振动结构的宽萤光谱带为特征。此种萤光来自 S_1 态与 S_0 态形成的受激准分子：

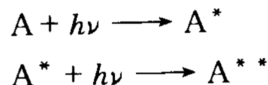


$$S_1 + S_0 \rightleftharpoons (S_0S_1)^* \longrightarrow 2S_0 + h\nu_f$$

已知两个 S_0 态分子事先并未聚合为二聚体，萤光光谱也未显现出有平行发生的其它反应。

§19.9　多光子吸收

曾经发现，用强脉冲光照射某些体系时，可以出现一个分子先后吸收两个光子的情况：



$$A + h\nu \longrightarrow A^*$$
$$A^* + h\nu \longrightarrow A^{**}$$

这种情况特别是在电子激发态 A^* 的寿命较长时容易发生。近来发现，用高强度的脉冲红外激光照射时，一个多原子分子(如 SF_6)可以同时吸收 20～40 个红外光子而被振动激发以至解离。这种多光子吸收只发生在用高强度光(I_0 可达 10^{26}光子/秒)照射情况下，在一般光化学所用的光强度($I_0\approx10^{13}\sim10^{18}$光子/秒)，双光子吸收的概率小至可以忽略不计。Einstein 定律在这种情况下总是正确的。

多光子吸收初看似乎不可能，因为在激光束中的所有光子具有几乎相同的能量，而由于振动的非谐性，随振动量子数的增加，振动能级之间的能差减少，因此一个能使分子从基态 n_0 跃升至第一振动激发态 n_1 的共振吸收的光子就不会和 $n_9\rightarrow n_{10}$的能级相匹配。但是对于多原子分子，ν_3 以上的态密度很大，相当于准连续的能谱，所以在激光光子和特定振动形式之间的确切匹配就变得不那么重要了。在接近解离域极限时，能谱变得真正的连续，从而吸收变成非选择性的。所以，一旦通过了最初几个振动能级的难关，额外的光子是能够被吸收的。红外多光子吸收和解离曾被广泛用于单分子反应的研究。

参考资料及课外阅读资料

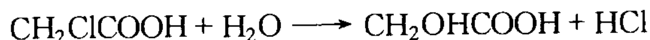
1. 苏班 P. 光化学原理．陆志刚译．北京:人民教育出版社,1983
2. 朱自强,李铁津．双光子光化学．化学通报,1982,35:4
3. 穆尔 J W,皮尔逊 R G. 化学动力学和历程．第二版．孙承谔,王之朴等译．北京:科学出版社,1987
4. 赵新生,高盘良．分子高振动激发态的光谱学和动力学．大学化学,1991,6(4):1
5. 宋心琦．键的选择性光激发是可能的吗？大学化学,1991,6(1):54
6. Strehlow Hans, Rapid Reaction in Solution, New York; VCH Publishers, 1992
7. Nicholas J 著．化学动力学:气体反应的近代综述．吴树森译,陆兆谔校．北京:高等教育出版社,1987
8. Lupo D W, Quack M. IR – laser photochemistry. Chem Rev, 1987, 87:181
9. Marius Albota, etc. Design of organic molecules with large two – photon absorption cross sections. Science, 1998, 281:1653
10. 宋钦华,徐业平．激光闪光光解及其在凝聚相光化学中的应用．化学通报,1998,8:17
11. 宋心琦．光化学原理及其应用．大学化学,1986,1(1):2
12. 虞群,叶退平,寿涵森．激光闪光光解技术简介．化学通报,1989,5:51
13. 汤定华．氢 – 碘反应不是双分子反应是三分子反应．化学通报,1974,4:63

习 题

1. 某一光化学反应需要能量 125.5 $kJ\cdot mol^{-1}$,请将其换算成下列能量单位:(1)光频率;(2)波数;(3)电子伏特。

[(1) $3.15\times10^{14}s^{-1}$,(2) $1.02\times10^{4}cm^{-1}$,(3) 1.30eV]

2. 一氯乙酸在水溶液中进行分解,反应式如下

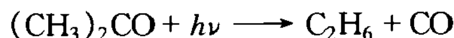


$$CH_2ClCOOH + H_2O \longrightarrow CH_2OHCOOH + HCl$$

今用 $\lambda = 253.7$ nm 的光照射浓度为 0.5 $mol\cdot dm^{-3}$的一氯乙酸样品 8.23 cm^3,照射时间为 t、样品吸收能量 ε 及测定的[Cl^-]的实验结果如下页表。当用同样的样品在暗室中进行实验时,发现每分钟有 3.5×10^{-10} $mol\cdot dm^{-3}$的 Cl^- 生成。请计算该反应的量子效率。[$\langle\phi\rangle = 0.322$]

序　　号	t/min	ε/J	$10^5[Cl^-]$/mol·dm^{-3}
1	873	34.36	2.325
2	551	2.458	0.190
3	1335	6.113	0.455

3. 气态丙酮的样品被一波长为 313 nm 的单色光照射，这个波长的光可使丙酮按下式分解：



$$(CH_3)_2CO + h\nu \longrightarrow C_2H_6 + CO$$

实验时反应池体积为 59 cm^3，丙酮蒸气吸收入射光的 91.5%，实验测得入射光能 $E = 4.81\times10^{-4}$ J·s^{-1}，始压 $p_i = 102.1$ kPa，终压 $p_f = 104.4$ kPa，反应温度为 330.0 K。试计算该反应的量子效率。[0.163]

4. O_3 的光化分解反应历程如①～④所示：



$$O_3 + h\nu \xrightarrow{I_0} O_2 + O^* \quad ①$$



$$O^* + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2 \quad ②$$



$$O^* \xrightarrow{k_3} O + h\nu \quad ③$$



$$O + O_2 + M \xrightarrow{k_4} O_3 + M \quad ④$$

设入射光强为 I_0，且 ϕ 及 Φ 分别为过程①及总反应的量子产率。

(1) 试证明 $\Phi^{-1} = \dfrac{1}{3\phi}\left(1 + \dfrac{k_3}{k_2[O_3]}\right)$；

(2) 若以 250.7 nm 的光照射时，$\Phi^{-1} = 0.588 + 0.81[O_3]^{-1}$，试求 ϕ 及 k_2/k_3。[0.567,0.726]

5. 77 K 时，某分子经光照射后，发现只有 S_1 态及 T_1 态，且有下述实验结果：$\phi_f = 0.10$，$\phi_P = 0.20$，$\tau_{S_1} = 10^{-9}$s，$\tau_{T_1} = 1$ s，$\phi_{isc} = 0.90$。请根据以上数据，计算荧光及磷光过程之速率常数 k_f 及 k_P。[10^8s^{-1},0.22s^{-1}]

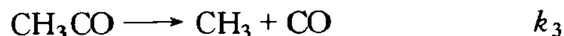
6. 乙醛光解反应历程如下：



$$CH_3CHO \xrightarrow{h\nu} CH_3 + CHO \qquad I_a(\text{吸收光强})$$



$$CH_3 + CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CH_3CO \qquad k_2$$



$$CH_3CO \longrightarrow CH_3 + CO \qquad k_3$$



$$CH_3 + CH_3 \longrightarrow C_2H_6 \qquad k_4$$

请推导 CO 生成反应速率方程及表观活化能与各元反应活化能之关系。

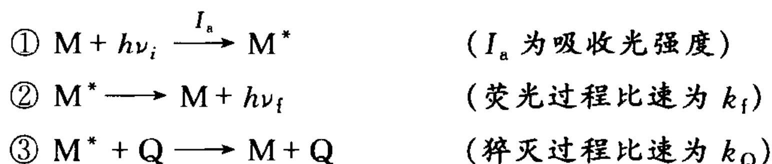
[$r_{CO} = k_2(I_a/2k_4)^{\frac{1}{2}}[CH_3CHO]$，$E_a = E_2$]

7. 用波长 436.5 nm 的光激励气相 2,3－丁二酮，已知 $\phi_{isc} = 0.97$，$\phi_P =$

0.15，$\tau_f = 24$ ns，$\tau_P = 0.0015$ s。设单线态仅发生荧光和系间窜越，请求：(1) k_{isc}，(2) k_f，(3) k_p，(4)三线态的非辐射衰变速率常数 k'_T。

[(1)$4.04 \times 10^7 s^{-1}$，(2)$1.3 \times 10^{-6} s^{-1}$，(3)$1.03 \times 10^2 s^{-1}$，(4)$5.63 \times 10^2 s^{-1}$]

8．今有一光化学过程：

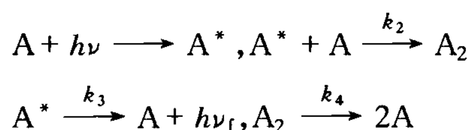


① $M + h\nu_i \xrightarrow{I_a} M^*$　　(I_a 为吸收光强度)

② $M^* \longrightarrow M + h\nu_f$　　(荧光过程比速为 k_f)

③ $M^* + Q \longrightarrow M + Q$　　(猝灭过程比速为 k_Q)

根据上述历程，可得 Stern－Volmer 关系：



$$\frac{1}{I_f} = \frac{1}{I_a}\left(1 + \frac{k_Q}{k_f}[Q]\right)$$

式中，[Q]为猝灭剂浓度。请证明上述关系式(此关系式在光化学中是很有用的，如，作 $I_f^{-1} - [Q]$图，则可由斜率求得 k_Q/k_f。若荧光的消失速率可测定，则 k_Q 即可求得)。

9．蒽二聚反应 $2A \rightleftharpoons A_2$，其反应历程如下：

$$A + h\nu \longrightarrow A^*, A^* + A \xrightarrow{k_2} A_2$$

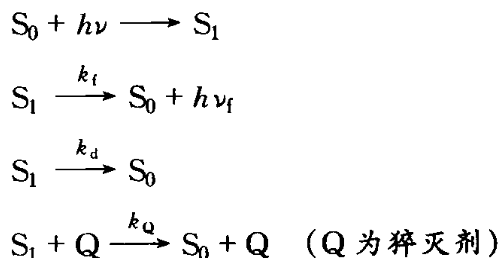
$$A^* \xrightarrow{k_3} A + h\nu_f, A_2 \xrightarrow{k_4} 2A$$

(1) 请写出 $t = 0$ 时反应的初始量子产率 $\phi_0([A_2] = 0)$表示式；

(2) 当 $\phi_0 = 1$ 时，可得什么结论？

[$\phi_0 = k_2[A]/(k_2[A] + k_3)$]

10．设有如下之光化学过程：



$$S_0 + h\nu \longrightarrow S_1$$

$$S_1 \xrightarrow{k_f} S_0 + h\nu_f$$

$$S_1 \xrightarrow{k_d} S_0$$

$$S_1 + Q \xrightarrow{k_Q} S_0 + Q \quad (\text{Q 为猝灭剂})$$

(1) 请推导

$$\frac{1}{\phi_f} = \frac{k_f + k_d}{k_f} + \frac{k_Q}{k_f}[Q]$$

式中，ϕ_f 为荧光量子产率。若上式右边第一项令其为 $1/\phi_f^0$，显然 ϕ_f^0 为猝灭剂[Q]＝0 时之荧光量子产率。

(2) 今有一体系，当用 1×10^{-3} mol·dm^{-3}之 $Cr(NH_3)_5(NCS)^{2+}$ 溶液时，可使吖啶镝离子之荧光量子产率减低。实验求得 $\phi_f^0/\phi_f = 1.25$，当猝灭剂不存在

时之荧光量子产率为 0.77，$\tau_f = 4 \times 10^{-8}$s。试求猝灭过程的比速 k_Q，其数量级相当于溶液反应中之扩散控制反应，还是活化控制反应？

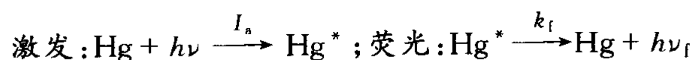
[(2)$k_Q = 8.1 \times 10^9\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$]

11．二苯酮在紫外光照射下可激发为单线态，单线态可发射荧光或转变为三线态发射磷光，而三乙胺是三线态的猝灭剂。今以甲醇为溶剂，进行闪光光解实验，发现荧光强度随胺浓度而变：

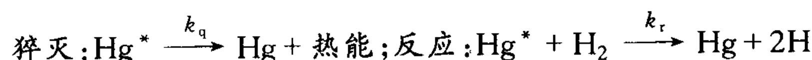
$[Q]/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	0.0010	0.0050	0.0100
$I_f/[I]$	0.41	0.25	0.16

在猝灭剂不存在时（$[Q]=0$），荧光的半衰期 $t_{1/2} = 21\ \mu$s，请求猝灭常数 k_Q。[$5.1 \times 10^6\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$]

12．在 H_2 存在下，Hg 对光的吸收和辐射遵守以下反应历程：



激发：$Hg + h\nu \xrightarrow{I_a} Hg^*$；荧光：$Hg^* \xrightarrow{k_f} Hg + h\nu_f$



猝灭：$Hg^* \xrightarrow{k_q} Hg +$ 热能；反应：$Hg^* + H_2 \xrightarrow{k_r} Hg + 2H$

(1) 请应用下述寿命数据求($k_f + k_q$)和 k_r。

$\tau/10^{-7}$s	1.10	0.82	0.69	0.41	0.25
$[H_2]/10^{-5}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	0	1.0	2.0	5.0	10.0

(2) 推导 Stern－Volmer(SV)方程。

[(1)$k_r = 3.11 \times 10^{11}\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$，$(k_f + k_q) = 0.89 \times 10^7\ \text{s}^{-1}$]

13．HI 气相分解反应为 $2HI \xrightarrow{h\nu} H_2 + I_2$。实验测得：

(1) $T<448$ K，p 在 13.3 Pa～33.3 kPa 压力范围内，求得量子产率 $\phi = 2$；

(2) 外加惰性气体（如氮气），即使 $p(N_2)$ 达 304 kPa 时，$\phi = 2$ 不变；

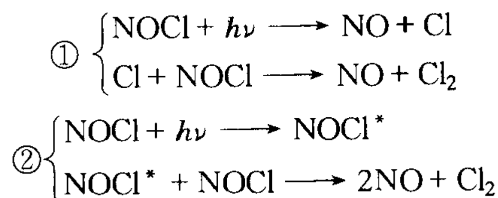
(3) 极低压力下光照射结果，体系压力降低；

(4) 紫外光区（<300 nm）得到连续光谱；

(5) 在体系压力减至极低时，观察不到荧光。

根据以上实验结果，推测可能的反应历程。

14．NOCl 的光化分解历程可能有下面两种情况：



$$①\begin{cases} NOCl + h\nu \longrightarrow NO + Cl \\ Cl + NOCl \longrightarrow NO + Cl_2 \end{cases}$$

$$②\begin{cases} NOCl + h\nu \longrightarrow NOCl^* \\ NOCl^* + NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2 \end{cases}$$

(1) 试估计每一个历程的量子产率。

(2) 已知下列实验事实:使分解有效进行的波长范围为 365.0～640.0 nm;NOCl 在 250.0 nm 以上有确定的吸收光谱,但无连续吸收区域;分解为 NO 及 Cl 所需的最小解离能为 194.1 $kJ \cdot mol^{-1}$。试据以说明,何者是可能的历程?

20 分子反应动态学

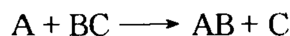
§20.1 分子反应动态学特点

分子反应动态学是在分子水平上或者说是从微观角度研究分子之间的一次碰撞(单次碰撞)行为中的动态性质,所以也称为微观化学反应动力学。化学动力学的这一个分支,主要是研究分子如何碰撞、如何进行能量交换;在碰撞过程中,一些键如何被破坏,另一些键如何生成;以及形成的产物分子如何分离等一系列过程的动态性质,也可以说它是研究元反应的微观历程。

分子碰撞可以区别为弹性碰撞、非弹性碰撞和反应碰撞。在弹性碰撞及非弹性碰撞中,分子的完整性不变;但是在反应碰撞中,分子发生化学反应而转变为其它物种(产物分子)。弹性碰撞的特点是,分子在碰撞过程中的总平动能守恒,但是个别分子之间可以交换平动能,因而在碰撞前后某一分子的速率是变化的;另外,在弹性碰撞中分子的内部能(转动、振动及电子能量)是不变的。对于实际的分子体系,互撞分子的相对动能小就容易发生弹性碰撞,分子之间的平动能交换速率是很快的。一般情况下,每一次碰撞都能进行平动能交换。气体分子的 Maxwell 速率平衡分布就是靠分子的弹性碰撞维持的。在非弹性碰撞中,平动能可以和分子内部能(或反之)进行交换,因而在碰撞前后平动能不守恒。分子的转动、振动以及电子态之间的 Boltzmann 平衡分布是靠分子的非弹性碰撞维持的,分子的内部能与平动能之间的交换速率是比较慢的,特别是振动能和平动能的交换。例如,常温下的氧(在 Ar 气中)大约在 10^6 次碰撞中才能有一次振动向平动的交换。然而,大约在 1～10 次碰撞中就有一次转动向转动的交换,这说明转动能之间的交换几乎也是在每一次碰撞中都能进行。在反应碰撞中,不但有平动能与内部能的交换,同时,分子的完整性也由于化学反应的发生而产生变化。如果化学反应的速率是非常快的,体系的 Boltzmann 分布就可能来不

及维持,这种情况叫做失去平衡。当然,在反应碰撞的体系中,弹性碰撞和非弹性碰撞都可同时发生。

要从微观角度研究反应碰撞行为,例如研究最简单的原子 A 与双原子分子 BC 的双分子反应:



$$A + BC \longrightarrow AB + C$$

当然最好是选取孤立的、具有给定量子态的 A 及 BC,使它们碰撞,产生初生态的具有一定量子态的产物分子 AB 及 C。这是一个"真正的分子水平上的一次碰撞行为",或者称做态对态的反应。但是在一般的动力学实验中,这是办不到的。恒温下,在体相中作的经典动力学实验中,反应物种的量子状态总是处于 Boltzmann 平衡分布,生成的产物分子也由于因和周围分子的碰撞而达到与给定温度相应的热平衡。因而,所测的元反应速率常数 k 对参加反应的物种的量子态而言是一个统计平均量 $k(T)$。但是,分子束特别是交叉分子束的方法提供了一个促使上面提及的"真正的一次碰撞行为"实现的可能途径。实际上,近 30 年来分子反应动态学的发展,在很大程度上是和分子束技术以及激光技术的应用和改进分不开的。

§20.2 反应截面

在宏观动力学中,最重要的参量是在某一温度 T 时的速率常数 $k(T)$。而在分子反应动态学中,与 $k(T)$ 相对应的参量是反应截面。以后将看到,至少从原则上,反应截面可以由理论计算(反应轨线计算)或由实验(交叉分子束实验)获得。

为了了解反应截面的含义,先看什么是总碰撞截面。设有一束浓度为 n_A 的分子 A,穿过一个垂直于束 A 方向且横截面为单位面积、长度为 L 的区域,其中有浓度为 n_B 的分子 B(图 10.2.1)。令所有的 A 分子均以相对于 B 的速率 v 运动。束 A 的强度 $I_A = n_A v$,A 束在穿过该区域时与分子 B 碰撞,因而 A 束的束强度减弱,这是因为有些 A 分子由于碰撞而被散射偏离 A 束的前进方向。如果选择 n_A 和 n_B 足够小,以致分子 A 在该碰撞区内只能有一次与 B 的碰撞,这样的散射装置就

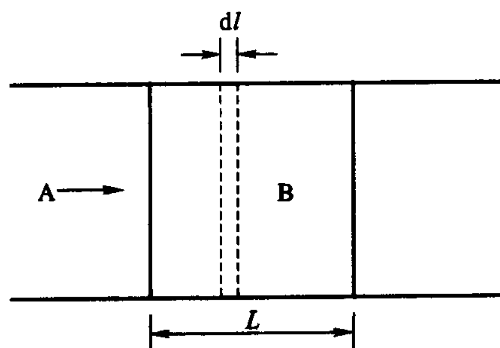


图 20.2.1 单次碰撞示意图

造成了单次碰撞的机会。

在厚度为 dl 的一层内,A 的束强度的降低 $-dI_A$ 应与束强 I_A、n_B 和 dl 呈比例,故有

$$-dI_A = \sigma(v) I_A n_B dl \tag{20.2.1}$$

比例常数 $\sigma(v)$是一个 A 分子在与 B 单次碰撞后从单位面积束中被散射的概率的量度。这种散射可能是由于弹性散射、非弹性散射或反应散射引起的,因而 $\sigma(v)$代表总的散射概率,$\sigma(v)$随碰撞分子的相对速率 v 而改变。

如果在 $l=0$ 时的束强为 I_A^0,在 $l=L$ 时的束强为 I,则 A 束强度的总损失为

$$-\int_{I_A^0}^{I} \frac{dI_A}{I_A} = \int_0^L \sigma(v) n_B dl$$

或

$$\ln \frac{I_A^0}{I} = \sigma(v) n_B L \tag{20.2.2}$$

上式与光吸收的 Lambert - Beer 定律有相似形式。总散射概率 $\sigma(v)$有面积的量纲,因而被称为碰撞截面。$\sigma(v)$是弹性 σ_e、非弹性 σ_{ine}以及反应截面 σ_R 之总和:

$$\sigma(v) = \sigma_e(v) + \sigma_{ine}(v) + \sigma_R(v) \tag{20.2.3}$$

在实验上有可能分别量度这些截面。随相对速率而变的反应截面 $\sigma_R(v)$也可以表示为相对平动能 ε 的函数,因为 $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$。

§20.3　反应截面和反应速率

按照第十五章求气相双分子反应碰撞的方法,一个 A 分子与 B 分子的反应碰撞频率是

$$Z_B = \sigma_R(v) v n_B$$

$\sigma_R(v)v$ 是 A 分子在 1 s 内扫过的体积。反应碰撞的总频率应该是 Z_B 与 n_A 的乘积:

$$-\frac{dn_A}{dt} = Z_{AB} = \sigma_R(v) v n_B n_A \tag{20.3.1}$$

式中的反应速率也可以表示为

$$-\frac{dn_A}{dt} = k(v) n_B n_A$$

所以有
$$k(v)=\sigma_{\mathrm{R}}(v)v \tag{20.3.2}$$

其中,$k(v)$与$k(T)$不同,它是当相对速率为v时的速率常数,而后者是当温度为T时的速率常数,二者的联系为

$$\begin{aligned} k(T) &= \int_0^\infty k(v)F(v)\mathrm{d}v \\ &= \int_0^\infty \sigma_{\mathrm{R}}(v)vF(v)\mathrm{d}v \end{aligned} \tag{20.3.3}$$

式中$F(v)$为在温度为T时相对速率v的分布函数。显然,$k(T)$是对$k(v)$中所有相对速率进行平均得到的宏观统计参量。如果能从实验或理论上得知反应截面与相对速率的函数关系以及适当的分布函数$F(v)$就可计算出$k(T)$。反之则困难,因为在$k(T)$中已把许多微观信息都被平均掉了。

通过$\varepsilon=\dfrac{1}{2}\mu v^2$,反应截面也可以用反应分子的相对平动能$\varepsilon$表示:

$$k(\varepsilon)=\sigma_{\mathrm{R}}(\varepsilon)\left(\frac{2\varepsilon}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{20.3.4}$$

而
$$k(T)=\int_0^\infty \sigma_{\mathrm{R}}(\varepsilon)\left(\frac{2\varepsilon}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} f(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon \tag{20.3.5}$$

$k(\varepsilon)$是当相对平动能为ε时的速率常数。

当分子碰撞的相对速率和相对平动能服从 Maxwell - Boltzmann 分布定律时,有

$$F(v)=4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2} v^2\exp\left(-\frac{\mu v^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{20.3.6}$$

$$f(\varepsilon)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2} \varepsilon^{\frac{1}{2}}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{20.3.7}$$

如把式(20.3.6)和式(20.3.7)分别代入式(20.3.3)和式(20.3.5),可得

$$k(T)=4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\int_0^\infty \sigma_{\mathrm{R}}(v)v^3\exp\left(-\frac{\mu v^2}{2k_{\mathrm{B}}T}\right)\mathrm{d}v \tag{20.3.8}$$

$$k(T)=\frac{1}{(\pi\mu)^{1/2}}\left(\frac{2}{k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2}\int_0^\infty \sigma_{\mathrm{R}}(\varepsilon)\varepsilon\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\mathrm{d}\varepsilon \tag{20.3.9}$$

如果分子是硬球,则$\sigma_{\mathrm{R}}(v)=\pi d^2\cdot q$, 式(20.3.8)变为

$$k(T)=\pi d^2\left(\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi\mu}\right)^{1/2} q, \qquad q=\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{c}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$$

这就是在第十五章中得出的气相双分子反应的简单碰撞理论的速率常数公式。

实验活化能E_{a}的定义为

$$E_a = RT^2 \frac{\mathrm{d}\ln k(T)}{\mathrm{d}T}$$

由式(20.3.7)，并以 $L\varepsilon = E$ 代替 ε，可以证明

$$E_a = \frac{\int_0^{\infty} \sigma_R(E) E^2 \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} \mathrm{d}E}{\int_0^{\infty} \sigma_R(E) E \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} \mathrm{d}E} - \frac{3}{2}RT$$

上式右端第一项为反应碰撞的平均能，$\sigma_R(E)$在 $E < E_0$ 时为零。右端第二项是所有碰撞的平均能，于是

$$E_a = \langle E_R \rangle - \langle E \rangle$$

上式为 Tolman 在 1920 年导出的，但其重要意义多年来并未被普遍认识。

§20.4　激励函数

反应截面 $\sigma_R(\varepsilon)$作为相对平动能的函数有时称为激励函数。对于中性反应，它的一般形式如图 20.4.1 所示。反应截面随能量增加而增加，但反应需要一个最小的能量才能进行。在最小能量达到前，$\sigma_R(\varepsilon) = 0$，此后，$\sigma_R(\varepsilon)$随 ε 增加而增加。但当能量非常高时，$\sigma_R(\varepsilon)$反而降低，因为这时产生原来需要产物的反应让位于高温下另外形式的反应。反应所需的最小能 ε_0 称为反应的阈能，ε_0(或 $L\varepsilon_0$)与实验活化能 E_a 和势能图中的势垒 E_0 的含义不同，但在数值上却相近。

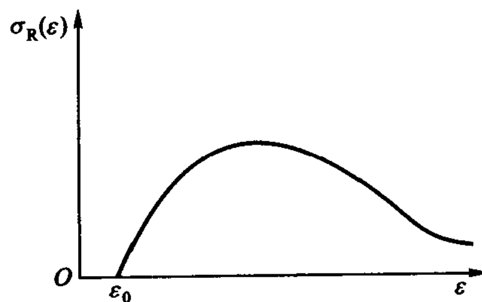
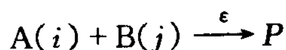


图 20.4.1　激励函数

以上都把反应截面作为相对速率或相对能的函数，这等于假设反应物分子的内部能态是平衡分布的。如果考虑内部态



$$\mathrm{A}(i) + \mathrm{B}(j) \xrightarrow{\varepsilon} P$$

其中反应物分别处于内部态 i 和 j，并在相对平动能 ε 时发生碰撞，此时的反应截面可表示为 $\sigma_R(i, j, \varepsilon)$，此反应截面与总反应截面之关系可用对平衡内部态的加和来表示：

$$\sigma_R(\varepsilon) = \sum_i \sum_j \sigma_R(i, j, \varepsilon)$$

§20.5 撞击参数

图 20.5.1 给出 A 与 B 碰撞时更详细的情况。假设 B 是静止的，A 以相对速度运动。通过分子 B 中心画出与 A 的相对速度方向平行的线。A 与该线的垂直距离 b 称为撞击参数，b 是描写分子碰撞的一个重要函数。由于 A 与 B 的碰撞，A 被散射，散射角为 θ。

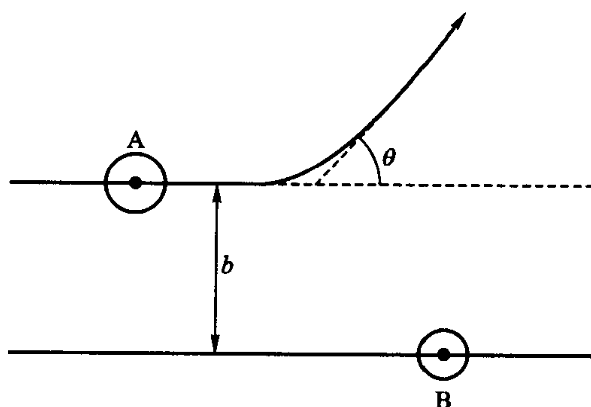


图 20.5.1 撞击参数示意图

如果散射过程与 A 和 B 的任何取向均无关，则散射对 $b=0$ 线是对称的，如图 20.5.2 所示。由图中可看出，由 b 到 $b+\mathrm{d}b$ 的微截面 $\mathrm{d}\sigma$ 是图中环形盘的面积，即 $2\pi b\mathrm{d}b$，故

$$\mathrm{d}\sigma = 2\pi b\mathrm{d}b$$

当只规定了初速或平动能时，碰撞可在最小的 b 值 $b_{\min}$ 至最大的 b 值 $b_{\max}$ 之间发生，于是碰撞截面 $\sigma(\varepsilon)$ 为

$$\sigma(\varepsilon) = \int_{b_{\min}}^{b_{\max}} 2\pi b \, \mathrm{d}b \qquad (20.5.1)$$

对于硬球分子，$b_{\min}=0$，即头对头碰撞，$b_{\max}=\frac{1}{2}(D_A+D_B)$，即擦边碰撞，故

$$\sigma(\varepsilon) = \pi b_{\max}^2 = \frac{\pi}{4}(D_1+D_2)^2$$

如果定义反应概率是撞击参数为 b 时能发生反应的碰撞所占的分数，并将其表

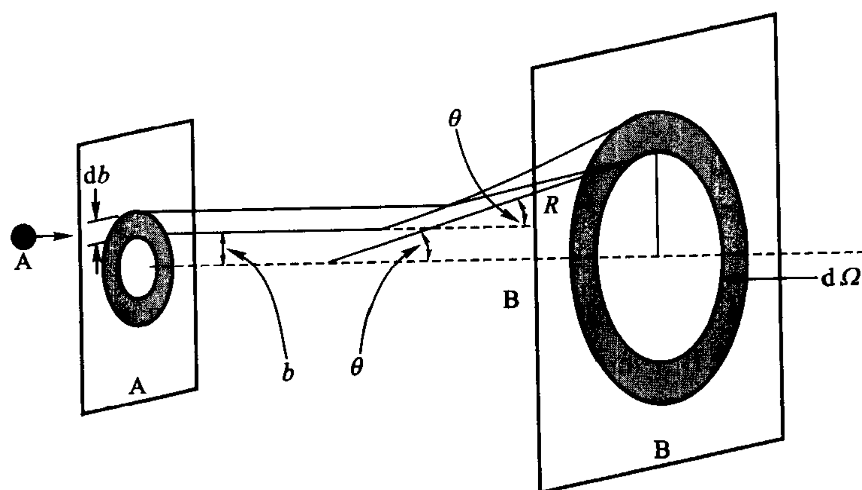


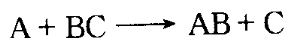
图 20.5.2 微分散射截面图

示为 $P(b)$($P(b)$被称为不透明函数,其值在 0～1 之间),根据式(20.5.1),反应截面可以写为

$$\sigma_R(\varepsilon)=\int_0^{b_{\max}}2\pi bP(b)\mathrm{d}b \tag{20.5.2}$$

§20.6 反应轨线计算

对于反应



$$A+BC\longrightarrow AB+C$$

如果原子间作用力为已知,则至少从原则上说,化学反应就是量子力学或经典力学的问题。反应的进程可用各原子间距随时间的变化来表示。例如,从 r_{AB}和 r_{AC}很大、r_{BC}等于 BC 分子的原子平衡间距到 r_{AC}和 r_{BC}很大、r_{AB}等于 AB 分子的原子平衡间距。原子间力可以用势能面表示,不过为了使计算尽可能符合实际,大多数势能面的量子力学计算都用了大量的实验结果。反应物的原子核在势能面上的移动可以用经典力学较准确地描述。此反应体系的 Hamiltonian 是

$$H=(2\mu_{BC})^{-1}\sum_{j=1}^{3}P_j^2+(2\mu_{A,BC})^{-1}\sum_{j=4}^{6}P_j^2+V_{(Q_1,Q_2,\cdots,Q_6)}$$

其中 $Q_j(j=1,2,3)$代表 B 相对于 C 的正交坐标,而 $Q_j(j=4,5,6)$代表 A 相对于 BC 质心的直角坐标。$P_j(j=1,2,\cdots,6)$为 Q_j 的共轭动量,$V(Q_1,Q_2,\cdots,$

Q_6)为势能函数,μ_{BC}和 $\mu_{A,BC}$分别为折合质量。此反应系的 Hamilton 方程是

$$\dot{Q}_j = \frac{\partial H}{\partial P_j} \quad (j = 1,2,\cdots,6) \tag{20.6.1}$$

$$\dot{P}_j = -\frac{\partial H}{\partial Q_j} = -\frac{\partial V}{\partial Q_j} \tag{20.6.2}$$

式(20.6.1)和式(20.6.2)包括一组 12 个联立一阶微分方程式,它们的积分相对于一组完全的起始条件,给出碰撞轨线,也就是反应系在势能面上的描述。为使计算结果有统计意义,必需选取一组起始条件,这是用 Monte - Carlo 平均法来完成的。当得到一整套起始条件后,即可用计算机积分式(20.6.1)及式(20.6.2),并得到碰撞轨线。这种计算要施行上千次或更多。在选定反应物的相对速率和撞击参数后,如 $N(b)$及 $N_R(b)$分别是总的轨线数和导致反应的轨线数,则反应概率 $P(b)$为

$$P(b) = \lim_{N\to\infty}\left[\frac{N_R(b)}{N(b)}\right]$$

由此式代入式(20.5.2)即可求出反应截面 $\sigma_R(\epsilon)$。

§20.7 交叉分子束

分子反应动态学的主要实验方法是分子束和激光,如交叉分子束、激光 - 分子交叉束(光解光谱)、激光诱导荧光、化学激光、红外化学发光……等。交叉分子束是最重要的实验数据提供者,是研究分子碰撞的理想方法。

图 20.7.1 是交叉分子束装置示意图。通常,从两个束源飞出的分子束流的夹角为 90°。分子束流在经过准直孔和速度选择器之后,进入散射室相互交叉,并发生弹性、非弹性或反应性散射。散射分子由一台可转动 360°的四极质谱仪检测。交叉分子束实验能够提供许多有用的数据。例如,观测产物的角度分布,测量反应截面以及截面与初始碰撞能的关系,确定产物分子的平动速率或平动能分布。低分辨率交叉分子束装置可以测量反应释放的能量在产物平动和内自由度上的分配,高分辨交叉分子束装置可以测量能量在产物平动、转动、振动自由度上的分配。如果用激光对分子束流进行选择激发(选态),这种选态交叉分子束可以直接提供态 - 态反应的信息。如果对分子束流用非均匀电磁场聚焦,制备一束取向飞行的分子束,这可以直接研究分子碰撞方位对化学反应性能的影响。目前,化学、物理、力学、电子、光谱等各学科的科学家正在为制备严格准直、均速、选态、取向的分子束而齐心协力工作着。

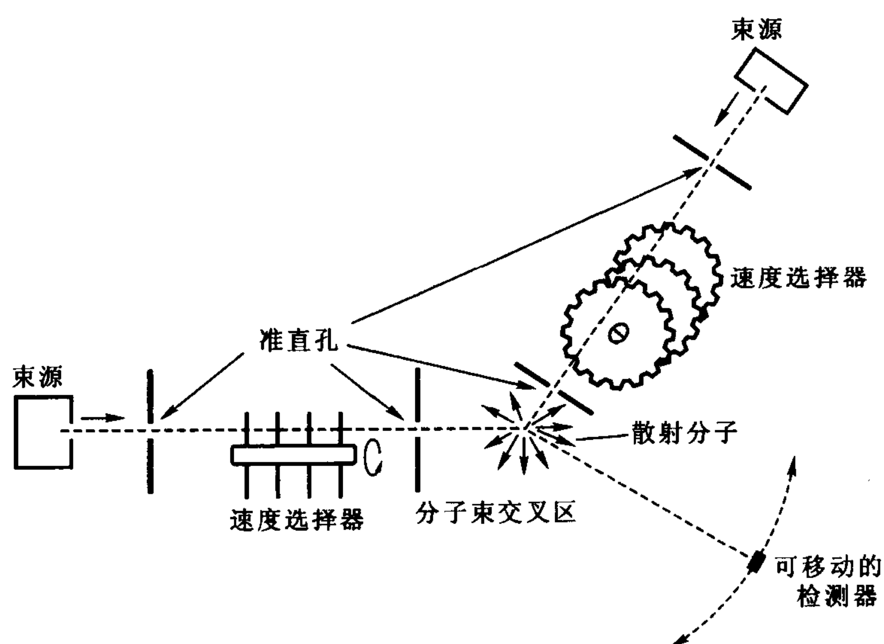


图 20.7.1 交叉分子束装置

实验研究态-态反应必须解决两大问题:怎样制备具有指定能态的分子,怎样检测散射分子。表 20.7.1 和表 20.7.2 对这两个问题作了简要回答。

表 20.7.1 怎样制备指定能态的分子

被选择的能态	方 法
平动能或速度	准直器,速度选择器,超声射流技术
转动能	非均匀电磁场
振动能	激光选择激发
电子能	激光激发或电子轰击
分子碰撞方位	非均匀电磁场聚焦(stark 效应),偏振激光激发

表 20.7.2 怎样检测散射分子

检测项目	常 用 方 法
散射强度	四极质谱仪
散射角分布	四极质谱仪
平动能	飞行时间质谱
转动能	红外化学发光,激光诱导荧光
振动能	红外化学发光,激光诱导荧光
电子能	光 谱

§20.8 化学反应的微观认识

分子碰撞(或散射)是发生化学反应的必要条件,散射过程有弹性、非弹性和反应性散射之分。

对于反应性散射,有许多问题正吸引人们研究,例如:(1) 分子间什么样的碰撞才能导致旧键断裂、新键生成,获得产物分子?(2) 分子的碰撞方位有什么影响?三原子共线接近是有利的几何构型吗?(3) 活化络合物有什么主要特征?(4) 产物分子散射方向有什么规律性?(5) 反应物分子的多大能量和哪种能态激发有利于促进反应?(6) 为什么相同分子碰撞会有不同反应途径?(7) 反应放出的能量怎样在产物分子各个自由度之间分配的?它们是 Boltzmann 分布吗?这种分布如何随时间变化?(8) 激光可以选择"剪断"分子中指定化学键吗?

从态-态反应的观点看,如果分子间的碰撞不能导致化学反应,至少有如下原因中的一个:(1) 碰撞能不够高;(2) 能量虽然足够多,但能量形式不适合;(3) 碰撞方位不恰当;(4) 相对平动能太高,碰撞时间太短,没有引起足够核位移;(5) 分子"靠近程度"不够;(6) 轨道对称性不守恒。

以下通过一些典型的实验结果对以上问题进行说明,首先介绍二个基本概念:微分截面 σ_r 及总资用能。

反应性散射的微分截面 σ_r 可定义为

$$\sigma_r = \frac{\text{散射产物分子数/单位时间·单位立体角}}{\text{入射反应分子数/单位时间·单位面积}} \tag{20.8.1}$$

或

$$\sigma_r = \frac{\text{产物分子散射通量 }\Gamma\text{/单位立体角}}{\text{入射分子束强度 }I} \tag{20.8.2}$$

所以交叉分子束实验可直接得到 σ_r 值。

在电子基态条件下,反应总资用能定义为反应分子的内能 ε_{int}、相对平动能 ε_t 与放能性之和:

$$E = \varepsilon_{int} + \varepsilon_t - \Delta D_0 \tag{20.8.3}$$

反应前后能量守恒,

$$E = \varepsilon_{int} + \varepsilon_t - \Delta D_0 = \varepsilon'_{int} + \varepsilon'_t \tag{20.8.4}$$

由此得知,若产物分子内能是高激发的,产物相对平动能 ε'_t必很小。反之,ε'_{int}

很小，则 ε'_t 很大。一种极端情况是内运动处于基态或 $\varepsilon'_{int}=0$，则 ε'_t 取极大值 E。

（一）产物的角度分布

图 20.8.1 中 θ_L 是交叉分子束实验观测到的产物分子散射角，CM 是互撞分子的质心，为了更清楚地分析实验现象，寻找产物分布的规律性，并与散射理论对比，需要把实验室观测到的量转换为质心坐标（以质心为坐标原点）表示的量。因为在质心坐标中研究散射问题，数学表达式最简单。如果一个观测者能坐在质心看分子的碰撞，则将看到 A 与 BC 是沿着一条通过质心的直线以相反方向趋近，散射后又沿着通过质心的另一条直线方向离开，散射的各向异性可用极坐标图来表示。交叉分子束实验发现，在质心坐标下，相对于入射原子或分子方向，产物分子散射角分布有三种基本类型：向前、向后和前后对称散射，如图 20.8.2。

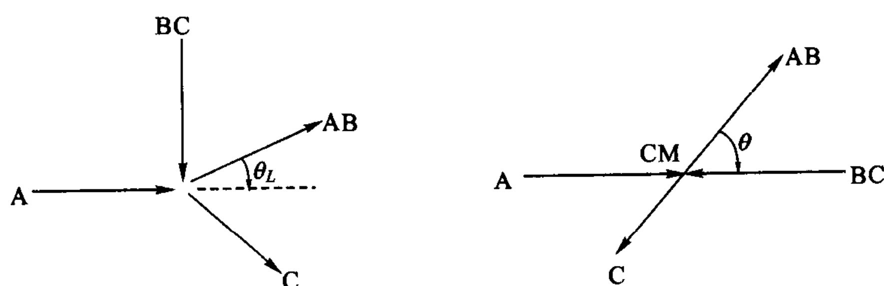


图 20.8.1　实验室坐标下的散射角 θ_L 与质心坐标下的散射角 θ，CM 代表质心

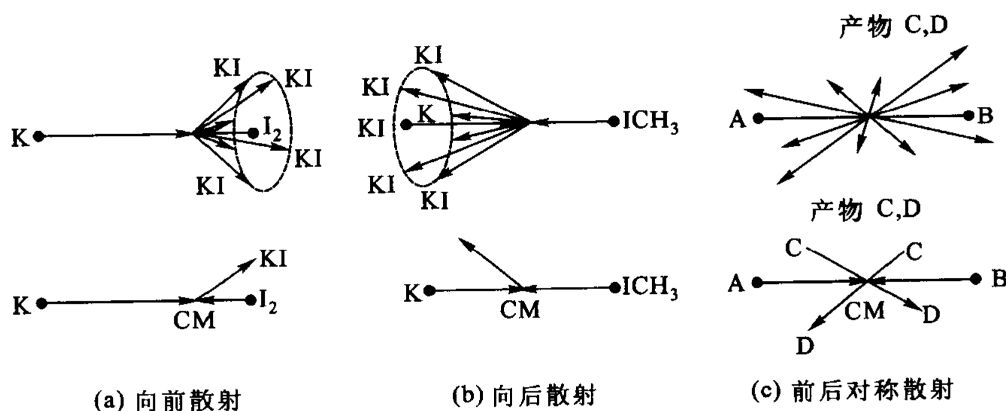
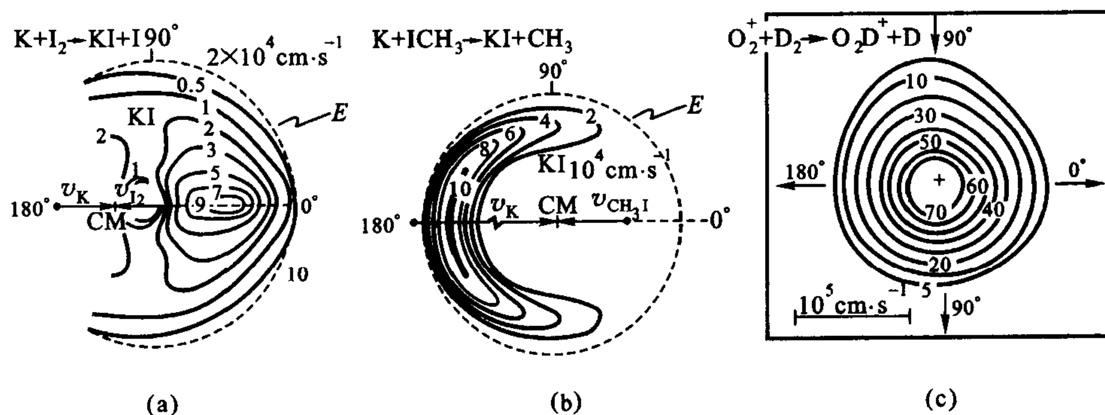


图 20.8.2　散射的三种基本类型

如果在不同角度下测量产物分子的平动速率与通量，把质心作为球极坐标的原点，我们可以绘制所谓"通量－速率－角度图"，简称角度分布图，图 20.8.3 是角度分布图在平面上的投影，图中标有数字的曲线是等通量线，数字高低表示通量相对高低。图 20.8.3(a)是 $K+I_2$ 生成 KI 的通量－速率－角度等值图，虚



(a) (b) (c)

图 20.8.3 通量－速率－角度等值图

(a) $K+I_2$; (b) $K+ICH_3$; (c) $O_2^+ + O_2$

线大圆是能量守恒允许的最大平动速率，见式(20.8.3)。越接近质心的坐标点，表示产物 KI 分子的内能越大。这一坐标点相应的速率 v'_{KI}可用比例标度(图右上角)直接得知。这等值图有三个特点：第一，在产物 KI 通量最大区域，KI 分子的平动速率约 400 m/s，比较靠近质心。这说明反应总资用能大部分进入内自由度。第二，KI 通量比较大的区域极角比较小，叫向前峰。这意味着产物 KI 分子相对于 K 原子入射方向是向前散射。通常把产物分子向前散射的反应叫剥离机理的反应。第三，KI 通量最大区域在极角 $\theta\approx0°$的两侧。这意味着该反应过渡态中三个原子的最优几何构型是直线状的。

图 20.8.3(b)是另一个生成 KI 的反应的通量－速率－角度等值图。产物 KI 的通量最大区域比较接近虚线大圆，这说明该反应总资用能大部分进入产物相对平动能，产物 KI 与 CH_3 之间有较大排斥力。再则，KI 通量较大区域出现在极角 $\theta\approx180°$两侧。这不仅说明产物 KI 分子是向后散射，而且也意味着该反应过渡态中，K、I 和 C 原子的最概然排列是直线状。通常，产物分子向后散射的反应叫回弹机理反应。

图 20.8.3(c)表示产物离子 O_2D^+ 的散射方向是各向同性的。

根据产物分子的角度分布，态－态反应可分为两种反应模式：直接模式与复合模式。直接模式反应包括剥离和回弹机理的反应，它们的共同特点是产物分子角度分布是各向异性的、非对称的、在某些方向上特别集中。复合模式反应的产物分子角度分布是对称的或各向同性的。

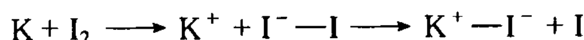
在更深的意义上，两种反应模式取决于其活化络合物的寿命长短。对于直接模式反应，其活化络合物的寿命比络合物的转动周期($1\sim5\times10^{-12}$s)短，叫短寿命络合物。络合物在没有完成一次转动之前就分解了，络合物衰变时还保持着入射分子的初始“记忆”，所以产物分子将以向前或向后的锥体形式飞散开。

对于复合模式反应,其活化络合物的寿命比自身的转动周期长,叫长寿命络合物。络合物转动时,体系的能量可以分散在不同运动模式上,使反应物分子的初始“记忆”消失。一旦络合物衰变,产物分子则以旋转轴为中心,按随机方式前后对称飞散开。

总之,研究产物分子角度分布,可以直接得到和提炼出许多有用信息。例如:(1) 确定总资用能进入产物平动、转动与振动能的数量;(2) 推测过渡态中原子排列的最优几何构型;(3) 判断反应机理是直接的或复合的;(4) 估计活化络合物的寿命长短;(5) 推测反应进程中产物分子和原子的飞离方向;(6) 提供分子最优定向碰撞知识;(7) 了解反应势能面的一些基本特征。

(二) 鱼叉机理及 P 因子计算

通常,简单分子的“直径”为 1～3Å,因此“正常的”反应截面 S_r 约为几或二十几平方埃。实验发现,碱金属原子与卤素或某些分子的反应截面高达 100～200Å^2。怎么解释这种“反常的”或大截面反应呢? 现已确认,碱金属原子有很低的电离势,很容易抛出价电子(鱼叉),大截面反应就是通过这种电子跃迁或鱼叉机理完成的。以 $K+I_2$ 反应为例,反应的第一步是 K 原子抛出价电子,送给卤素分子 I_2,即使反应物分子相距 5～10Å 时,传递一个“轻”电子也是可能的。一旦发生这种电子传递,将生成离子对 K^+ 与 I_2^-,离子对的强烈引力(类似绳子)把两个离子拉在一起(鱼叉收回)反应发生,K^+ 得到 I^-,形成稳定双原子分子 KI,推斥另一个 I 原子,或向后抛出 I 原子。这反应机理可写成:



$$K + I_2 \longrightarrow K^+ + I^-{-}I \longrightarrow K^+{-}I^- + I$$

根据鱼叉机理可以推测,K 与 I_2 反应不需要阈能,产物 KI 相对于 K 入射方向是向前散射,总资用能主要进入产物的内激发态,这些推测都被实验证实。

根据上述鱼叉机理模型可以计算 P 因子(概率因子)。以碱金属原子与卤素分子反应为例(如 $K+Br_2 \longrightarrow K^+ + Br_2^-$),K 之电离能为 I,Br_2 分子的电子亲合势为 E_{ea},而 K^+ 与 Br_2^- 在相距为 R 时之 Coulombic 吸引能则为 $-e^2/4\pi\varepsilon_0 R$,当 R 减少到某一临界值 R^* 时,可得

$$e^2/4\pi\varepsilon_0 R^* = I - E_{ea}$$

反应性截面 $\sigma_R = \pi R^*$,而碰撞截面 σ 为 $\sigma = \pi d^2 = \pi(R_K + R_{Br_2})^2$,于是可得:

$$P = \sigma_R/\sigma = R^{*2}/d^2 = \left|\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 d(I - E_{ea})}\right|^2$$

已知 $I(K) = 420\ kJ\cdot mol^{-1}$,$E_{ea}(Br_2) = 250\ kJ\cdot mol^{-1}$,$d = 400$ pm,由此可得 $P = 4.2$,与实验值一致。

（三）反应能量消耗的选择性

不同能量形式对反应有不同影响，不同的能级对反应也有不同的影响，这叫反应物分子能量消耗的选择性，类似于某些人对食品的"择食性"。按微观可逆性原理，反应物分子能量消耗的选择性和产物分子能量分配的特殊性相互对应。大量实验证明，对正向反应，如果其产物主要是振动激发，则对于逆向反应，提供振动能比平动能更有利于促进该逆反应，反之相似。图 20.8.4 中的轨线形状直观地描述了这类事实。在吸引型势能面上，对促进反应来说，平动能比振动能更有效，产物分子处于高振动激发。在推斥型势能面上，提供振动能比平动能更有利于促进反应，产物中相对平动能占优势。这是因为鞍点处过渡态的构型与产物较为接近，因此反应物需要获取足够的振动能用以改变核间距以成为过渡态的构型。对于吸引型势能面，则因为过渡态结构与反应物接近，更需要平动激发。

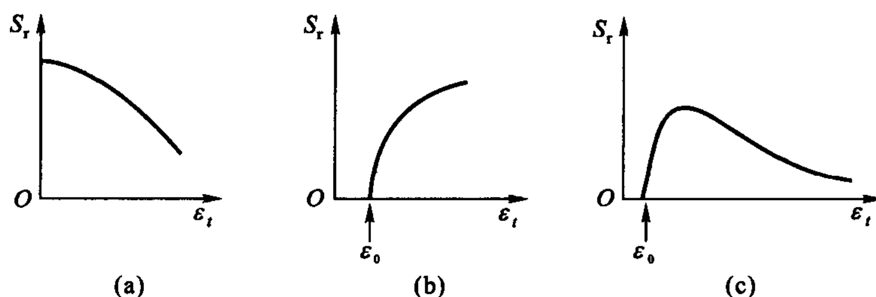


图 20.8.4 平动能 ε_t 与反应截面 S_r 的关系

(a) 无阈能；(b) 有阈能，$\varepsilon^0 \neq 0$；(c) 有阈能，高能碰撞

在总包反应或基元反应层次上，对反应发生的条件只有能量上量的要求，面从态对态反应的实验说明，还应有能量形态的要求。如果反应需要振动激发而只提供平动能，即使量的要求满足但反应仍不能发生。因此，对活化能的概念需作出更进一步的认识。

许多实验发现，绝大部分放能反应的初生态产物能量分配有特殊性。这包括两层含义：从能量形式上看，总资用能进人产物内自由度（特别是振动）上的分数往往比较大；从能态上看，其分布往往是非 Boltzmann 的。表 20.8.1 显示了这两层含义。

化学激光器的发明即是根据产物能量的非 Boltzmann 分布而提出的。1960 年 9 月，即红宝石激光器刚问世的一个月，Polanyi J C. 根据他自己红外化学发光实验所发现的氢原子与氯分子反应生成 HCl 分子，在高能态上粒子数比低能态上多的现象（即粒子数反转），预言化学反应也可以获得激光输出。由于这一

表 20.8.1　几个典型放能反应的能量分配*

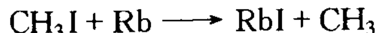
反　应	总资用能 $kJ \cdot mol^{-1}$	$\langle f'_v \rangle$	$\langle f'_r \rangle$	$\langle f'_t \rangle$
$F + H_2 \longrightarrow HF + H$	145	0.66	0.081	0.26
$F + D_2 \longrightarrow DF + D$	144	0.66	0.071	0.27
$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$	202.9	0.39	0.07	0.54
$H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br$	182.8	0.56	0.05	0.39
$Cl + HI \longrightarrow HCl + I$	141.8	0.70	0.13	0.17

* $\langle f'_v \rangle$、$\langle f'_r \rangle$和$\langle f'_t \rangle$分别代表振动、转动和平动能的平均分数。

科学预言的“魅力”，1965 年 Pimentel 发明了 HCl 化学激光器。现在，用 $F_2 + H_2$ 反应产生化学激光，已成为研制大功率连续运转激光器的主要途径。

(四) 碰撞方位的影响

早在半个世纪之前，就提出了化学反应有空间或位阻效应的假设。势能面的计算也显示了分子碰撞的取向性。为了用实验证实位阻效应，设计了取向交叉分子束。用六极电场使 CH_3I 分子束中的分子取向，然后与另一束分子流(如 K，Rb 等)交叉碰撞。他们发现，K 直接进攻 CH_3I 的 I 端，形成“头”构型 K…I…CH_3 有利于取代反应，产物 KI 分子向后散射。如果 K 进攻 CH_3I 的 CH_3 端，形成“尾”构型 K…CH_3…I，这不利于 K 原子夺取 I 的反应。更精细实验发现，取向交叉分子束反应



$$CH_3I + Rb \longrightarrow RbI + CH_3$$

有一个非反应锥体，它至少为 45°(见图 20.8.5)。在此锥体内，CH_3I 与 Rb 之间的碰撞，甚至在撞击参数 $b = 0$ 时，都不会引起反应。只有 CH_3I 与 Rb 在这锥体之外的碰撞才会生成 RbI 并且向后散射。实验得到反应 $CH_3I + Rb$ 在冲击参数 $b \approx 0$ 时取向平均的空间因子 $P_s \approx 0.38$。

目前已有多种方法(特别是属于偏振光的激光的应用)和大量事实证明，反应有方向性的要求，使得在碰撞理论中的假想得到实验的证明。

(五) 质量效应

反应物分子的质量对产物散射方向、能量分配、反应截面等动态性质有很大影响，这统称质量效应。

旁观者模型是预测质量效应的一个简单而有用的模型。反应 $Cl + HI \longrightarrow HCl + I$ 是典型的例子。因为这三者相对原子质量分别为 35.5、1、127，相差比较大，所以可近似认为，当 Cl 原子从 HI 中俘虏走瘦小的 H 原子时，笨重的 I 原子的运动方向大体不变。于是，反应后 I 原子的运动方向和速率与入射的 HI 分子大致相同，产物 HCl 分子的运动方向和速率与入射的 Cl 原子大致相同，即向前

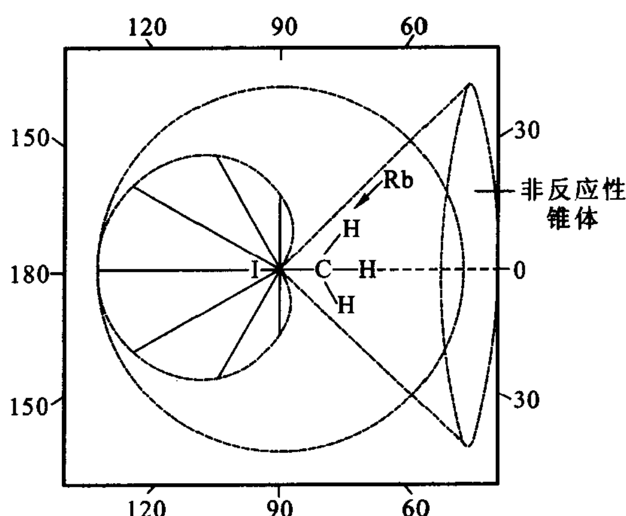


图 20.8.5 Rb 攻击 CH_3I 的非反应性锥体

散射。按力学原理,要使运动方向和速率大体不变(即平动能不变)而又要遵守能量守恒,这必然是反应释放的大部分能量进入振动与转动能态上。实验发现,旁观者模型的预测是正确的。

一般说来,决定产物散射方向的因素有三个:势能面的类型、碰撞条件与质量因子。吸引型势能面有利于向前散射,排斥型势能面有利于向后散射。低碰撞能倾向于向后散射,碰撞能增加,散射方向逐步由向后变为向前。质量因子大时有利于向前散射,反之有利于向后散射。

相对原子质量增大,力学惯性也增大。力学惯性对反应概率或截面的影响称为"黄金规则"。这规则说,在碰撞时间内,几乎不引起核位移的碰撞是非反应性的,是力学禁阻的。反应 $T + H_2 \longrightarrow HT + H$ 和 $T + D_2 \longrightarrow TD + D$,其反应阈能 $\varepsilon^0 \approx 0.4$ eV,随着平动能的增加,反应截面有图 20.8.4(c)那样的变化关系。当平动能高达 60～80 eV 时,反应截面近于零。这可解释为,平动能或平动速率过大,碰撞时间变得很短。如果分子中原子的力学惯性大,这原子还没有来得及发生较大核位移,碰撞过程就结束了,那么该反应截面或反应概率必然很小,甚至为零。

自从 1967 年 Sullivan 用实验否定了"教科书反应"$H_2 + I_2$ 的四中心机理假设以来,人们常用轨道对称守恒原理说明其禁阻性。这里我们改用"黄金规则"也可说明其禁阻性。碘原子重,力学惯性大,当 H_2 与 I_2 四中心相互碰撞时,碘原子难以发生明显核位移,氢分子中的高强度键也不引起解离性变化。交叉分子束实验发现,$I_2 + HD$ 反应的逆反应——$HI + DI$ 反应,甚至在碰撞能高达 335 kJ/mol 时也不会发生。看来,$H_2 + I_2$ 反应四中心禁阻有两个原因,到底"黄金规则"的力学禁阻和对称守恒的轨道禁阻哪一个因素更为重要,尚需深入研究。

虽然上述没有反映分子反应动态学的全貌,但已可见,取得的成果大大地丰富了对化学反应的认识。

§20.9 过渡态的实验研究

化学动力学的任务之一在于搞清化学反应是如何发生、发展和完成的。20世纪30年代提出的化学反应的过渡态理论认为,基元化学反应的反应物通过形成过渡态而成为生成物,这为认识化学反应奠定了理论基础。60年代开始,短脉冲激光和分子束技术被应用于化学反应的研究,为人们认识化学反应历程和过渡态性质提供了有力的工具。在此基础上,人们提出了多种多样的化学反应模式,对化学反应的了解大大地前进了一步。

一个化学反应破坏旧键约需 10^2 fs($\sim 10^{-13}$s),也可当成反应体系通过鞍点区的时间,作为过渡态的寿命。有人提出"过渡区物种"的概念,认为鞍点构型只是过渡区物种的一个特定的构型。

由于过渡态的寿命是极短的,若要实时地了解过渡区的性质,至少必须有与其寿命相匹配的时间标度,飞秒、皮秒激光器的问世提供了可能性。目前,过渡态实验研究的方法有:过渡区物种的吸收与发射光谱,激光光电子能谱,实时飞秒检测等。以下作一简要介绍。

(一) 光电子能谱探测过渡态

考虑如下的反应体系:(1) $X + HY \longrightarrow [XHY]^* \longrightarrow XH + Y$。(2) $X^- + HY \longrightarrow XHY^- \longrightarrow XH + Y^-$,他们沿反应坐标的势能图如图 20.9.1。应用激光将 XHY^-电离出一个电子,$XHY^- + h\nu \longrightarrow XHY + e^-$ 反应的过渡态恰与稳定的 XHY^- 有类似的几何构型,因此光电子能谱便提供了过渡态[XHY]的结构信息。

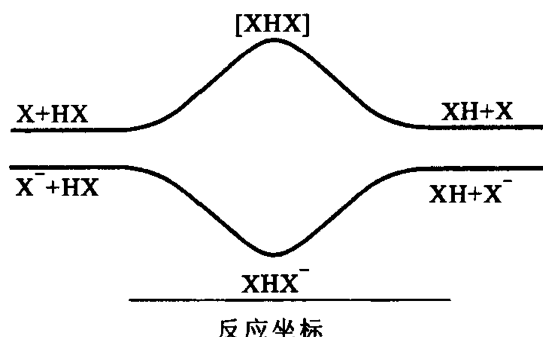


图 20.9.1 X + HY 沿反应坐标的势能图

由激光与所选离子相互作用产生光电子,光电子经约 1 m 长的电子飞行管打在电子计数器上,从飞行时间及飞行距离便可求得光电子动能,由于电子的质量远小于分子和离子,除 X 射线光致电离外,可以认为所测电子动能就是质心坐标中体系的动能(即分子位于质心不动)。一般来说,光致电离主要产生出单个电子,多重电离的概率极低,这样就可由 XHY^- 的光电子能谱图对 XHY 的存

在及性质有所了解。以下就 Br + HBr 反应的过渡态研究为例进行分析。

图 20.9.2 是在 213 nm 激光作用下，$BrHBr^-$ 和 $BrDBr^-$ 的光电子能谱图，利用同位素效应引起的谱带位移效应及对称性，作者将观测到的峰指认为 n'_3 = 0、2、4、6[BrHBr]$\leftarrow n''_3 = 0$[BrHBr]$^-$ 的跃迁，这里 n_3 为不对称伸缩振动。

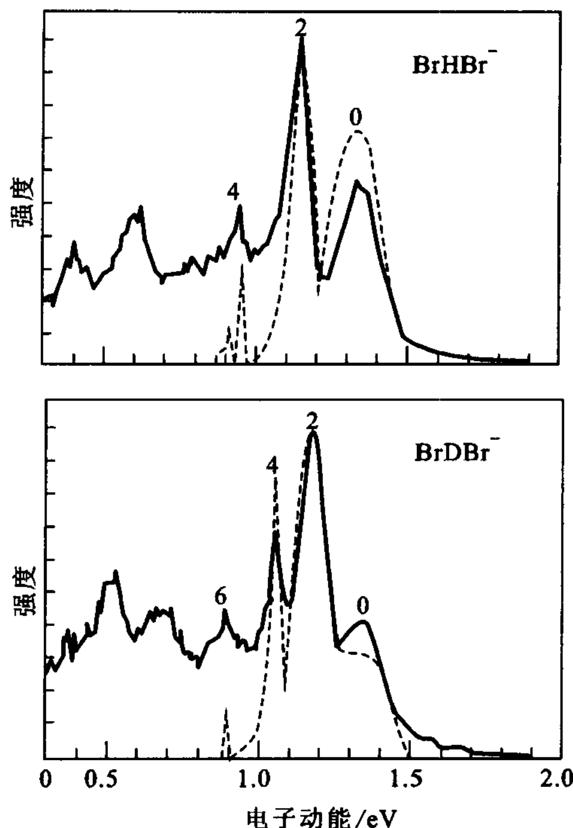


图 20.9.2　$BrHBr^-$ 和 $BrDBr^-$ 的光电子能谱图
（实线为实验值、虚线为理论拟合）

利用图 20.9.2 的电子能谱及光子能量 $h\nu = 5.83$ eV 等数据，根据能量守恒原理可以画出如图 20.9.3 的 $BrHBr^-$/[BrHBr]的能级结构图。

比较图 20.9.3 中 Br + HBr 及[BrHBr]振动能级间隔，n_3([BrHBr])小于自由 HBr 分子的 n_3，说明 HBr 中的 H—Br 键被[BrHBr]中两个较弱的 H⋯Br 键所取代。作者认为这是实验探测到了 HBr + Br 势能面过渡态区的有力佐证。

从谱峰宽度可求过渡态的寿命，根据测不准原理，激发态平均寿命 τ 与自然线宽（半峰高）成反比，宽峰对应于短寿命的直接散射，而窄峰对应于长寿命的过渡态，从峰宽推算其寿命约为几个皮秒。

（二）飞秒化学

飞秒化学是以飞秒为时间标度来研究化学反应过程，1999 年诺贝尔化学奖

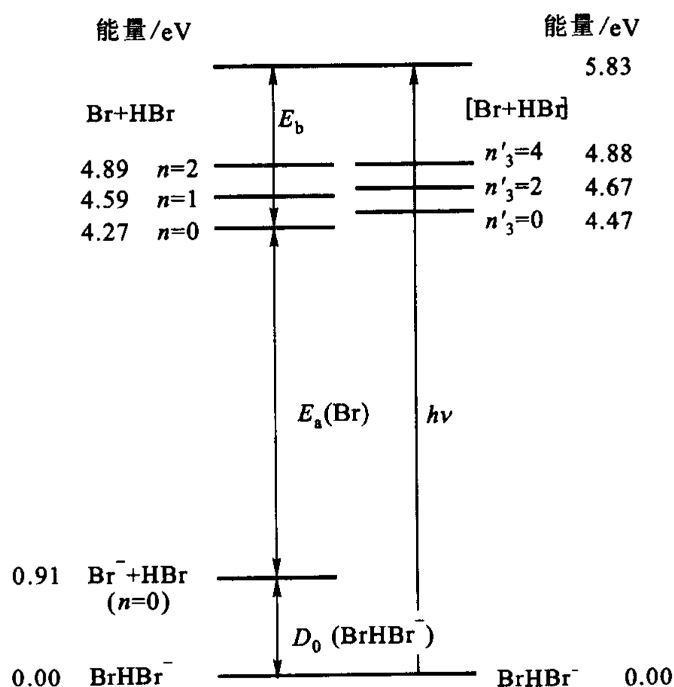


图 20.9.3 $BrHBr^-$/[BrHBr]体系的能级图

获得者 Zewail A H 是飞秒化学的开拓者。

1. 基本原理

对于某一基元反应,如 $ABC^* \longrightarrow [A\cdots BC]^{**} \longrightarrow A+BC$,其势能曲线如图 20.9.4(a),$n_0$ 为束缚态分子的势能曲线,n_1、n_2 为第一、第二解离势能曲线,在 n_1、n_2 上分子碎片间的排斥作用导致键的断裂。用一束激光 λ_1 将基态分子从 n_0 激发至 n_1,以此作为反应的开始($t=0$),然后在不同的时间延迟 t_1^*、$t_2^*\cdots$ 用一定波长 λ_2^* 的第二束探测脉冲将体系从 n_1 垂直跃迁激发到 n_2 上。若用产物能吸收的激光 λ_2^∞ 检测产物浓度随时间的变化,其吸收强度随时间变化图谱示意于图 20.9.4(b),τ_{n_2} 就是分解过程所需时间的直接度量,若采用 $\lambda_2^*\{n_2(R^*)-n_1(R^*)\}$ 作为探测脉冲波长,则得到(c)所示的曲线,其峰位就代表了分解体系通过 R^* 所需的平均时间,峰宽则是分散度的一种度量。这些实验数据可作为构造势能面的依据。

2. 双分子化学反应

以 $H+OCO \rightarrow [HOCO]^* \rightarrow OH+CO$ 为例(图 20.9.5),与单分子反应不同,有一个如何确定反应的零时问题。因为反应物分子在反应前在相互"寻找",两次碰撞之间的时间间隔以 ns 或 μs 计,而碰撞络合物的寿命仅为 ps 或 fs 级。为解决这一问题,首先利用分子束制备具有与碰撞络合物十分近似的 van der Waals"母体分子",如 HI…OCO,用一束使 HI 分解的超短脉冲激光产生高速 H

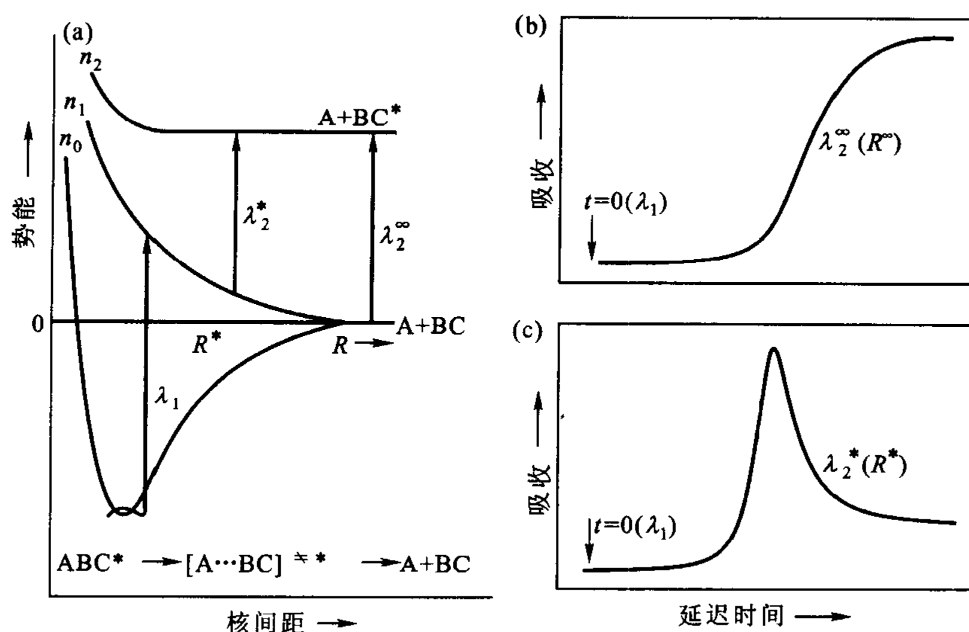


图 20.9.4 FTs 实验研究过渡态的基本原理图示

原子作为时间的起点。H 由 O 一侧进攻 CO_2，引发化学反应。在相对光解脉冲一定时间延迟后，用调谐到能检测 OH 自由基的探测脉冲照射，观测 OH 的 LIF（激光诱导荧光）信号，发现在约 5～15 ps 延迟后即出现 OH，这一手段被用来直接测定了[HOCO]* 的寿命 τ。实验表明，τ 与相对平动能有关，在高碰撞能时寿命短。

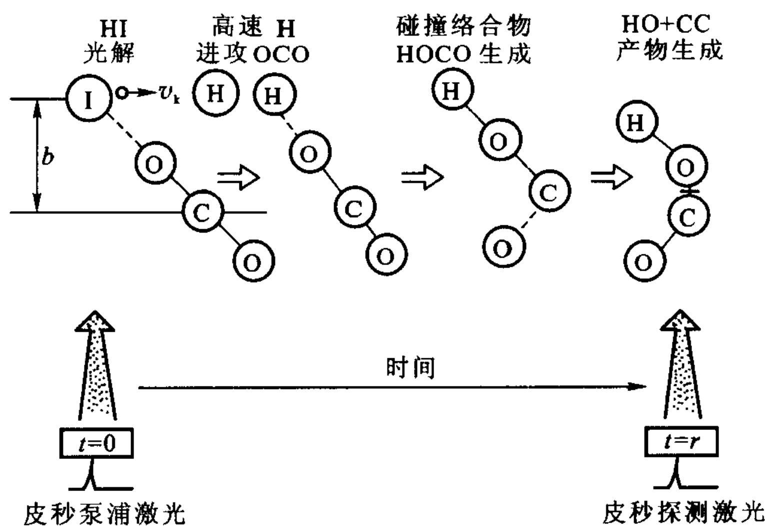


图 20.9.5 H+OCO 双分子反应的实验图示

这类方法不仅适用具有 ps 级的长寿命碰撞络合物，而且对于寿命为亚 ps

级的直接反应模式的过渡态也同样适用。

(三) 关于负活化能

在总包反应及基元反应中曾提到过反应速率的负温度系数或称之为负 Arrehnius 活化能，但是为什么有的反应活化能会是负值呢？

表 20.9.1　某些负活化能的基元反应*

	$\lg[A/\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}]$	$E_{exp}/\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$	$Q/\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$
$CH_3OO + HO_2 \longrightarrow CH_3OOH + O_2$	7.67	-10.8	180
$BrO + NO \longrightarrow Br + NO_2$	9.63	-2.5	71.1
$ClO + NO \longrightarrow Cl + NO_2$	9.54	-2.5	38.1
$HO_2 + NO \longrightarrow HO + NO_2$	9.30	-2.1	20.5
	9.33	-2.0	

* A 为指前因子，Q 为反应热效应。

负活化能现象是简单碰撞理论和过渡态理论都不能解释的宏观动力学现象。这里以 $HO_2 + NO$ 反应为例，按 Tolman 观点解释其负活化能。当自由基 HO_2 与 NO 分子相互接近时，彼此吸引将不断放出能量，逐步形成活化络合物 HO…O…NO。这种络合物的结构比较紧密，寿命较长，其结果使得它的平均能量 $\langle\varepsilon^*\rangle$ 明显低于反应物分子的平均能量 $\langle\varepsilon\rangle$，如图 20.9.6 所示。如果这种长寿命络合物被第三体碰撞，取走一定能量，它将变成分子 HOONO。如果这时活化络合物没遭到第三体碰撞，它将分解出产物分子 $HO + NO_2$，完成反应。按 Tolman 观点，$\langle\varepsilon^*\rangle$ 与 $\langle\varepsilon\rangle$ 之差就是活化能。图中清楚显示了基元反应 $HO_2 + NO$ 的活化能是一负值。

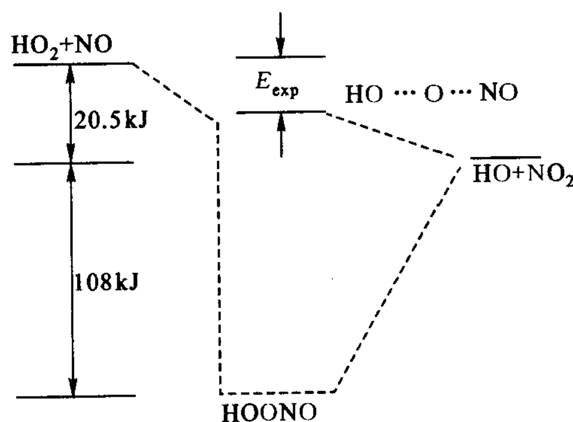


图 20.9.6　体系中各物种的平均能量

由上述对分子反应动态学简要的介绍可见，从微观上对一系列化学反应的根本问题都作出了科学的回答，目前分子反应动力学正向深度和广度发展。对

一切有志于献身科学的青年学者来说,这里是一块神秘而又灿烂的园地。

参考资料及课外阅读资料

1. 韩德刚,高盘良. 化学动力学基础. 北京:北京大学出版社,1987
2. 罗渝然,高盘良. 化学动力学进入微观层次. 化学通报,1986,8:56;态－态反应的动态特征. 化学通报,1986,9:58;关于反应机理. 化学通报,1986,10:50;从微观到宏观. 化学通报,1986,10:53
3. 邱元武. 分子束反应动力学. 化学通报,1986,2:1
4. 高盘良,赵新生. 过渡态实验研究的进展. 大学化学,1993,8(4):1
5. 朱武生,赵新生. 相干激光控制化学反应. 大学化学,1995,10(1):1
6. Nash John J, Smith Paul E. The“Collisions Cube”Molecular Dynamics Simulator. J Chem Educ,1995,72(9):805
7. Levine R D, Bernstein R B. Molecular Reaction Dynamics. New York; Oxford University Press, 1974
8. Laidler K J. Just what is a transtion state? J Chem Educ,1988,65:540
9. Zewail A H. Laser femto chemistry. Science,1988,242:1645
10. Zewail A H. Femtosecond transition－state dynamics. Faraday Discuss. Chem Soc,1991,91:1

习　题

1. 交叉分子束装置是分子反应动态学研究的重要手段,请问如何获得准直、均速、选态、取向分子束的?

2. 对于化学反应,元反应层次上曾用分子碰撞观点讨论化学反应,而态－态反应层次上广泛采用散射观点讨论反应问题。试问各有什么特点,所得结论有什么差别?

3. 实验室坐标为什么要转变为质心坐标来讨论分子反应问题? 试以通量—速率—角度等值图给以说明。

4. 简单碰撞理论中为了修正过于简化的理论模型,引入了一个 P 因子。试应用分子反应动态学的实验事实讨论化学反应中碰撞方位问题及对 P 因子的解释。鱼叉机理的 P 因子为什么能大于1?

5. 直接反应机理和间接反应机理在实验上有哪些主要事实,举例说明。

6. 势能面有两种:吸引型势能面和排斥型势能面。各自对反应所需能量及产物能量分布有什么不同?

7. 对于负活化能问题,在不同层次有不同的解释,请从总反应层次、元反应层次、态－态反应层次对负活化能问题给予说明。(可参阅:化学通报,1986,10:

55)

8. 过渡态是一个理论的概念,还是已有实验证实在反应过程中确实存在?如是后者,请举例说明。

9. 在态－态反应层次上,对化学反应发生的能量要求是否能量越高越好?如不是这样,则正确的认识应是怎样? 举例说明。

10. 金属原子与卤素分子反应属鱼叉机理,它是金属原子脱出电子(电离能 I)、卤素吸引电子成离子(电子亲合能 E_{ea})及两种离子的库仑相互作用能($e^2/4\pi\varepsilon_0 R$, R 为距离)综合作用的结果。当三种能量由正向负转变时必经 $E=0$,此时之距离 R 可用来计算反应截面 σ_R。今有下列数据,请计算 σ_R,并与实验结果相对照。

已知:$E_{ea}(Cl_2)=1.3$ eV, $E_{ea}(Br_2)=1.2$ eV, $E_{ea}(I_2)=1.7$ eV, $I(Na)=5.1$ eV, $I(K)=4.3$ eV, $I(Rb)=4.2$ eV。实验测得的 σ_R 如下:

σ_R/nm^2	Na	K	Rb
Cl_2	1.24	1.54	1.90
Br_2	1.16	1.51	1.97
I_2	0.97	1.27	1.67

[

σ_R/nm^2	Na	K	Rb
Cl_2	0.45	0.72	0.77
Br_2	0.42	0.68	0.72
I_2	0.56	0.97	1.05

]

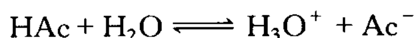
第四篇

电　化　学

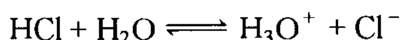
21 电解质溶液

在化学热力学中，我们曾讨论了非电解质溶液的热力学性质，为了研究电化学热力学和电极过程动力学，本章将要先讨论电解质溶液非理想性问题和电迁移现象。

电解质可认为是在溶剂作用下能产生离子的物质，一般区分为强电解质和弱电解质。这样分类有一定的局限，如醋酸在水溶液中（不是无限稀释时）主要是以分子形式存在，只有极少量离子生成，导电能力弱，故将其当成弱电解质。但是，醋酸在液氨中的导电能力仅次于氯化钠，因此又提出将电解质区分为真正电解质和潜在电解质。把所有离子晶体物质当作真正电解质，纯态时是良导体；把能与溶剂发生作用而产生离子的非离子晶体物质（如醋酸）称为潜在电解质。如



$$HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^-$$



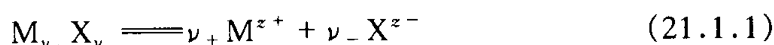
$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

潜在电解质在纯态时是电的不良导体。广义来说，定义在固态或融熔态或溶液中主要以离子传导电流的化合物为电解质。由于本章均讨论以水为溶剂的体系，故仍以强、弱电解质讨论。

§21.1 离子的活度及活度系数

由于电解质在溶剂作用下产生离子，就必然存在离子间的长程作用力，其热力学行为将偏离理想溶液，因此必须用活度及活度系数来处理非理想性的电解质溶液。

今有一电解质 $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ 在溶液中产生 M^{z+} 和 X^{z-} 离子，即



$$M_{\nu_+}X_{\nu_-} = \nu_+ M^{z+} + \nu_- X^{z-} \tag{21.1.1}$$

对于 $z_+ \neq 1$、$z_- \neq 1$ 的电解质,相反电荷的离子间存在有显著的缔合作用,在溶液中不同程度地存在离子对。如 $Ca(NO_3)_2$ 在水溶液中存在 Ca^{2+}、NO_3^- 外,尚有 $Ca(NO_3)^+$。显然,式(21.1.1)忽略了离子对的生成,即没有未解离的分子,只有简单的正、负离子或其水合物,属非缔合式电解质。以下讨论不特别指明外,即指这种非缔合式电解质情况。

根据化学势的定义,可将离子化学势写为

$$\left.\begin{aligned} \mu_+ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_+}\right)_{T,p,n_{j\neq +}} \\ \mu_- &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_-}\right)_{T,p,n_{j\neq -}} \end{aligned}\right\} \tag{21.1.2}$$

这就是说,正离子化学势应在 T、p 及正离子以外的所有物种(包括负离子)物质的量保持不变的条件下,仅改变正离子物质的量时体系的 Gibbs 自由能的改变量,这是不可能操作的,因为均相溶液的电中性是不能被破坏的。有人作过计算,在半径为 5 cm 的隔离球形相中,只需与电中性要求差很小,小到用化学方法难于检测时(如 $n_+ - n_- = 10^{-10}$mol),此时体系的电势可高到 $10^6 \sim 10^7$ V。因此,离子化学势的绝对值是不能测量的。尽管如此,为解决这一问题,我们先将电解质 i 作整体来处理,即

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_A} \quad (\text{A 为溶剂}) \tag{21.1.3}$$

再根据式(21.1.1),可得

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dn_A + \mu_+\nu_+ dn_i + \mu_-\nu_- dn_i$$

式中 μ_+、μ_- 指 M^{z+}、X^{z-} 的化学势。

在 $dT=0, dp=0, dn_A=0$ 时,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_A} = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- \tag{21.1.4}$$

同样,令 γ_+、γ_- 分别为正、负离子的活度系数,则

$$\left.\begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^{\ominus}(T,p,m^{\ominus}) + RT\ln\frac{\gamma_+ m_+}{m^{\ominus}} \\ \mu_- &= \mu_-^{\ominus}(T,p,m^{\ominus}) + RT\ln\frac{\gamma_- m_-}{m^{\ominus}} \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} & m^{\ominus} = 1\ \text{mol/kg} \\ & \gamma_+^{\infty} = \gamma_-^{\infty} = 1 \end{aligned} \tag{21.1.5}$$

上角∞指无限稀释溶液,即 $m_i \to 0$。

根据平均值定义，令

$$a_i = a_{\pm}^{\nu} = a_{+}^{\nu_+} a_{-}^{\nu_-} \qquad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_{+}^{\nu_+} \gamma_{-}^{\nu_-} \qquad m_{\pm}^{\nu} = m_{+}^{\nu_+} m_{-}^{\nu_-} \tag{21.1.6}$$

其中 $\gamma_{\pm}$、$a_{\pm}$ 分别为离子的平均活度系数、离子的平均活度。$\gamma_{\pm}^{\nu}$、$a_{\pm}^{\nu}$ 分别为电解质活度系数、电解质活度。

将式(21.1.6)代入式(21.1.4)，

$$\begin{aligned}\mu_i &= \nu_+(\mu_+^{\ominus} + RT\ln a_+) + \nu_-(\mu_-^{\ominus} + RT\ln a_-) \\ &= (\nu_+\mu_+^{\ominus} + \nu_-\mu_-^{\ominus}) + RT\ln(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}) \\ &= \mu_i^{\ominus} + RT\ln a_i\end{aligned} \tag{21.1.7}$$

或改写为

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT\ln\left[\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}\left(\frac{m_+}{m^{\ominus}}\right)^{\nu_+}\left(\frac{m_-}{m^{\ominus}}\right)^{\nu_-}\right] \tag{21.1.8}$$

$$= \mu_i^{\ominus} + \nu RT\ln(\gamma_{\pm} m_{\pm}/m^{\ominus}) \qquad \text{（强电解质，无离子对）}$$

由于正负离子在溶液中不能分割，单种离子活度及活度系数不能由实验测定。但由式(21.1.8)可见，在溶液中忽略离子对情况下，可用离子的平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 来代表正、负离子活度系数 γ_+、γ_-、$\gamma_{\pm}$ 则可用以前讨论的溶质溶剂活度系数的实验方法测定(如蒸气压法)，或用以后将介绍的电化学方法测定，也可用 Debye－Hückel 理论方程进行计算。

由表 21.1.1 可见，在一定的电解质浓度范围内，离子的平均活度系数随浓度的增加而减小，随正、负离子价的增大而减小，一般 $\gamma_{\pm}$ 小于 1，但超过某一浓度时，$\gamma_{\pm}$ 可随浓度的增加而增大，甚至大于 1。

表 21.1.1　298 K、$p^{\ominus}$ 下，一些电解质在水中的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$

$m/m^{\ominus}$	LiBr	HCl	$CaCl_2$	$Mg(NO_3)_2$	Na_2SO_4	$CuSO_4$
0.001	0.97	0.96	0.89	0.88	0.89	0.74
0.01	0.91	0.90	0.73	0.71	0.71	0.44
0.1	0.80	0.80	0.52	0.52	0.44	0.15
1	0.80	0.81	0.50	0.54	0.20	0.04
10	20	10	43			

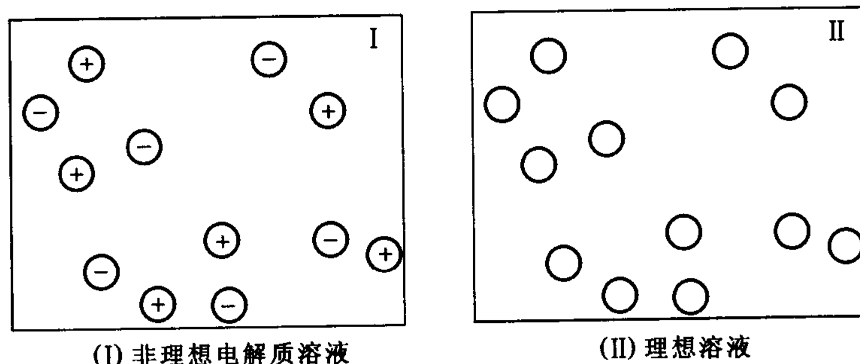
§21.2　Debye－Hückel 公式

1923 年，Debye 和 Hückel 提出了一个非缔合式电解质的理论模型，应用统计力学的方法推导了单种离子活度系数 γ_+、γ_- 的理论公式，其理论要点可概括为：

(1) 溶质分子完全解离为离子，而所有离子可当成直径为 a 的均匀荷电的硬球。

(2) 离子间主要是库仑作用力，这就决定了对各迁移性质和热力学性质的影响，离子不同于中性分子，也就是说对理想溶液行为的所有偏离来自于离子间库仑作用力。

(3) 离子溶液中有两种对立的作用，库仑引力使离子成为有序结构，热运动制止这种有序结构的形成。根据 Boltzmann 分布，某个正离子周围存在的负离子概率比正离子大，反之亦是，即一个中心离子被反号的离子氛包围着。



(I) 非理想电解质溶液　　(II) 理想溶液

在进行理论处理时，设想有两种状态(T，p 一定)。设在电场的作用下，将Ⅰ之电荷移至无限远处，使Ⅰ成为Ⅱ，根据 Gibbs 自由能减少原理，环境对体系所作的电功为 $W_d = G^{\mathrm{II}} - G^{\mathrm{I}}$，然后经由一定的数学推导可得：

$$\ln\gamma_+ = \frac{-z_+^2 C(I_m/m^\ominus)^{\frac{1}{2}}}{1 + B\left(\frac{a}{\text{Å}}\right)(I_m/m^\ominus)^{\frac{1}{2}}} \tag{21.2.1a}$$

$$\ln\gamma_- = \frac{-z_-^2 C(I_m/m^\ominus)^{\frac{1}{2}}}{1 + B\left(\frac{a}{\text{Å}}\right)(I_m/m^\ominus)^{\frac{1}{2}}} \tag{21.2.1b}$$

$$I_m = \frac{1}{2}\sum z_i^2 m_i \qquad (\text{离子强度}) \tag{21.2.2}$$

式中 B、C 为与溶剂 A 的密度和介电常数有关的常数，a 为离子半径(以 $\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$ 计)。

式(21.2.1)即为 Debye－Hückel 单离子活度系数公式，由于 γ_+、γ_- 不能通过实验直接进行测定，故仍写成离子平均活度系数公式，即

$$\ln\gamma_\pm = -z_+|z_-|\frac{C(I_m/m^\ominus)^{\frac{1}{2}}}{1 + B\left(\frac{a}{\text{Å}}\right)(I_m/m^\ominus)^{\frac{1}{2}}} \qquad I_m < 0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} \tag{21.2.3}$$

在 298 K、$p^\ominus$条件下，对于水溶液，可得

$$C = 1.174, \quad B = 0.3284$$

代入式(21.2.3)可得

$$\lg\gamma_\pm = -0.5115 z_+ |z_-| \frac{(I_m/m^\ominus)^{\frac{1}{2}}}{1 + 0.3291\left(\frac{a}{\text{Å}}\right)\left(\frac{I_m}{m^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

对于极稀溶液，如 $I_m < 0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，式(21.2.3)可简化为

$$\lg\gamma_\pm = -0.5115 z_+ |z_-| (I_m/m^\ominus)^{\frac{1}{2}} \qquad (21.2.4)$$

式(21.2.4)称为 Debye－Hückel 极限公式。

Debye－Hückel 公式应用于 1－1 价强电解质比对 2－2 价强电解质更可靠，这里主要原因是由于离子价的增高，使离子溶剂化及离子缔合等作用较低价时更显著。

显然，对于电解质溶液中的分子(包括未解离的电解质分子)的处理方法是，当有离子和分子同时参加一个化学平衡，则可把分子的活度系数当作 1 处理。

解决了离子活度及活度系数问题后，对于平衡态热力学中的各热学量，任何非理想体系就可用活度及活度系数表述，如

$$K_{sp} = \prod_i a_i^{\nu_i} = \Pi\left[\gamma_\pm\left(\frac{m_i}{m^\ominus}\right)\right]^{\nu_i}$$

对于 pH，就不应是 $\text{pH} = -\lg c_{H^+}$，而是

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg a_{H^+} = -\lg(\gamma_{H^+} c_{H^+}/c^\ominus) \\ &= -\lg(\gamma_\pm c_{H^+}/c^\ominus) \end{aligned}$$

§21.3 电　　导

导体有两类，一类为金属导体，电流的载体是电子，电子流动的反方向即电流方向。另一类导体为电解质，电流的载体为离子，在一定的电场推动下，正离子向负极，负离子向正极迁移，电流的方向与正离子迁移方向一致。

这两类导体的导电规律既有共性又有差异，首先它们共同遵守欧姆定律，即

$$V = IR \quad 且 \quad R = \rho\frac{l}{A} \qquad (21.3.1)$$

式中 ρ 为电阻率，A、l 为导体的截面积及长度。

对于电解质，习惯上往往以电导 L 及电导率 κ 来表示导电能力，即

$$L = R^{-1},\quad \kappa = \rho^{-1} \tag{21.3.2}$$

代入式(21.3.1)，可得

$$\kappa = \frac{l}{A}L = \frac{I}{A}\left(\frac{V}{l}\right)^{-1} \tag{21.3.3}$$

式(21.3.3)表明，电导池一定(电极面积 A 及电极间距离 l 为定值)，κ 与 L 成正比，电导率 κ 是单位长度及截面积所包围的那一部分电解质的电导，或者说是导体在单位长度上有 1 V 的电位降时，单位导体截面上通过的电流，其量纲为 $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$，或 $S\cdot m^{-1}$，S 为西门子(电导的基本单位)。

电导的实验测定方法：原则上，测定金属电阻的方法(Wheatstone 电桥)同样可用来测定电解质溶液的电导，但测定电导池两极板间距离和极板的面积是很麻烦的事，为此采用一个已经知道电导率的电解质溶液(一般为 KCl 浓度一定的溶液)来标定电导池常数(l/A)，再将待测液装入，用 Wheatstone 电桥测量电阻，计算出电导率。

例　已知 $\kappa(KCl) = 1.164\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$。用 Wheatstone 电桥法测得该电导池的电阻为 $R(KCl,aq) = 24.96\ \Omega$，再换以 HAc 溶液($m_{HAc} = 0.010\ 0\ mol\cdot dm^{-3}$)，测得该电导池的电阻 $R_{HAc} = 1\ 982\ \Omega$，求电导池常数及 κ_{HAc}。

解　据式(21.3.3)，可得

$$\frac{A}{l} = \frac{L}{\kappa} = \frac{1}{\kappa R} = 0.034\ 42\ m$$

$$\kappa_{HAc} = \frac{1}{R \times \dfrac{A}{l}} = 1.446 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$$

§21.4　摩尔电导率

实验测得 κ 与电解质溶液的浓度关系如图 21.4.1。

由图可知，$\kappa - c$ 间对不同电解质均存在一个极大，这说明有两种因素的竞争导致电导率的变化，随着浓度提高(离子数)及离子价的增大，在一定条件下使溶液导电能力增强。相反，由于库仑引力的加强还会使离子迁移速率减慢。前者在较低浓度时起主要作用，$\kappa - c$ 曲线呈上升趋势，后一因素在较高浓度时起主要作用，$\kappa - c$ 曲线呈下降趋势。由此可见，电解质浓度的变化及离子价的不同都对 κ 有影响，因此必须分别研究各种因素对电导及电导率的影响。为进行

比较，首先应在等价载荷粒子层次上测定其电导，为此定义摩尔电导率：

$$\lambda_m = \frac{\kappa}{c} \tag{21.4.1}$$

c 为电解质溶液的浓度。

表 21.4.1 在 298 K 时，一些电解质溶液的摩尔电导率 $\lambda_m/S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

电解质 $c/mol \cdot dm^{-3}$	1.000×10^{-4}	5.000×10^{-4}	1.000×10^{-3}	1.000×10^{-2}	1.000×10^{-1}	1.000
NaCl	0.12645	0.012450	0.012374	0.11851	0.010674	
KCl	0.014986	0.014781	0.014695	0.014127	0.012896	0.01119
HCl	0.042616	0.042274	0.042136	0.041200	0.039132	0.03328
NaAc	0.00910	0.00892	0.00885	0.008367	0.007280	0.00491
$CuSO_2$	0.0133		0.1152	0.00833	0.00505	0.00293
H_2SO_4	0.04296	0.04131	0.03995	0.03364	0.02508	
HAc	0.03907	0.00677	0.00492	0.00163		
$NH_3 \cdot H_2O$	0.02714	0.0047	0.0034	0.00113	0.00036	

作 $\lambda_m - c$ 图，就不存在 $\kappa - c$ 图中的极大，λ_m 随 c 之增大呈单调下降的趋势，特别是在一定浓度范围内 $\lambda_m - \sqrt{c}$ 呈线性关系（图21.4.2），相同类型的电

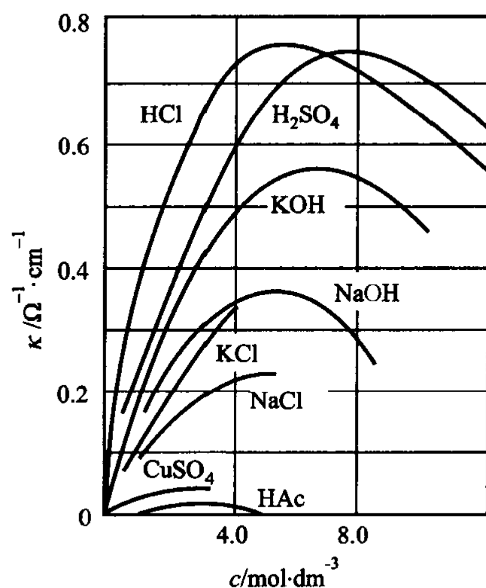


图 21.4.1 一些电解质电导率随浓度的变化

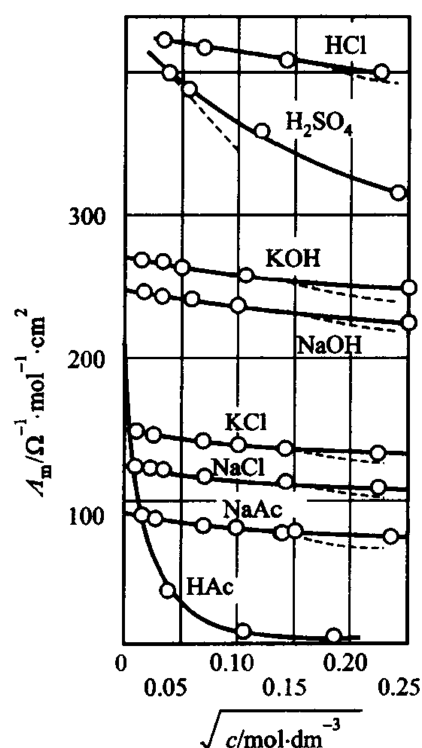


图 21.4.2 在 298 K 时一些电解质在水溶液中的摩尔电导率与浓度的关系

解质(1－1 型、1－2 型、3－1 型…)其斜率基本相同。这个规律首先是由德国化学家 Kohlrausch 发现,并表述为线性方程:

$$\lambda_m = \lambda_m^\infty - B\sqrt{c} \qquad \text{(稀强电解质溶液)} \qquad (21.4.2)$$

λ_m^∞ 为无限稀释时的摩尔电导率,即 $\lambda_m^\infty = \lim_{c\to 0}\lambda_m$ 称为极限摩尔电导率,式中 B 对一定电解质在一定温度条件下为常数。因为 Onserger 从理论上导出了这一关系式,故式(21.4.2)又称 Onserger 关系式。

表 21.4.2 298K 时,一些强电解质的 λ_m^∞

电解质	$\frac{\lambda_m^\infty}{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$	差数	电解质	$\frac{\lambda_m^\infty}{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$	差数
KCl LiCl	0.014986 0.011503	3.483×10^{-3}	HCl HNO_3	0.042616 0.04213	4.9×10^{-4}
$KClO_4$ $LiClO_4$	0.014004 0.010598	3.506×10^{-3}	KCl KNO_3	0.014986 0.014496	4.9×10^{-4}
KNO_3 $LiNO_3$	0.01450 0.01101	3.49×10^{-3}	LiCl $LiNO_3$	0.011503 0.01101	4.9×10^{-4}

λ_m^∞ 可看成在无限稀释条件下,离子间相距无限远、静电作用降至最低限度、彼此独立移动时电解质的电导最高值。Kohlrausch 认为,此时电解质溶液的摩尔电导率可当成单价正、负离子各自对 λ_m 贡献的加和,即

$$\lambda_m^\infty = \lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty \qquad (21.4.3)$$

该等式即为 Kohlrausch 离子独立移动定律数学表达式,实验证明确实如此。

表 21.4.2 是将具有共同正(或负)离子的电解质的 λ_m^∞ 进行对比,表左侧三组数据可当成 $\Delta\lambda_m^\infty = \lambda_m^\infty(K^+) - \lambda_m^\infty(Li^+) \approx 3.5\times10^{-3} S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$,表右侧三组数据可当成 $\Delta\lambda_m^\infty = \lambda_m^\infty(Cl^-) - \lambda_m^\infty(NO_3^-) = 4.9\times10^{-4} S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$,显然这是式(21.4.3)具体应用的结果,是 Kohlrausch 离子独立移动定律的有力佐证。

这个规律有两个方面的作用,其一是不必一一测定所有电解质(在同一溶剂中)的 λ_m^∞。如电解质 $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ 的摩尔电导率可写成:

$$\lambda_m^\infty(M_{\nu_+}X_{\nu_-}) = \nu_+\lambda_m^\infty(M^{z+}) + \nu_-\lambda_m^\infty(X^{z-})$$

其二是难于准确测定的弱电解质的 λ_m^∞ 可通过强电解质的 λ_m^∞ 来计算,如

$$\begin{aligned}\lambda_m^\infty(HAc) &= \lambda_m^\infty(H^+) + \lambda_m^\infty(Ac^-)\\ &= \lambda_m^\infty(H^+) + \lambda_m^\infty(Cl^-) + \lambda_m^\infty(Na^+) + \lambda_m^\infty(Ac^-) - \lambda_m^\infty(Cl^-) - \\ &\quad \lambda_m^\infty(Na^+)\\ &= \lambda_m^\infty(HCl) + \lambda_m^\infty(NaAc) - \lambda_m^\infty(NaCl)\end{aligned}$$

由图 21.4.2(见前页)可知,对弱电解质(如 HAc 水溶液),式(21.4.2)不适用,在稀溶液范围内存在二段斜率不等的直线,这是因为在极稀时几乎完全解离,而在较稀时只有部分解离,也就是浓度的改变使解离度发生了显著改变,从而电导有明显变化。

还应指出,摩尔电导率的概念显然与电解质的基本单元写法有密切关系,如对 H_2SO_4 而言,

$$\lambda_m(H_2SO_4)=2\lambda_m\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$$

而 $\lambda_m\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right)$就是过去习惯使用的当量电导 $\lambda_{eq}(H_2SO_4)$。

§21.5 离子迁移率

在电场的作用下离子发生迁移,增加场强,一方而可使离子迁移速率加快,但另一方而,阻滞离子迁移的摩擦力(与溶剂间)随离子运动速率的加快而增大。因此,比较离子迁移速率还必须比较在单位场强下的离子迁移速率。

设面积为 A、相距 l 的两极间所加的电压为 V 时,正、负离子的迁移速率分别为 v_+、v_-,则正离子所传输的电流强度 I_+ 及电流密度 j_+ 可写为

$$j_+=\frac{I_+}{A}=\frac{Q_+}{At}=\frac{z_+n_+F\nu_+}{Al}\qquad\left(t=\frac{l}{\nu_+}\right)\tag{21.5.1}$$

因为
$$c_+=\frac{n_+}{Al}$$
故
$$j_+=z_+c_+F\nu_+\tag{21.5.2a}$$
同理
$$j_-=z_-c_-F\nu_-\tag{21.5.2b}$$
$$j=j_++j_-=(z_+c_+\nu_++|z_-|c_-\nu_-)F$$
或
$$j=\sum j_B=\sum|z_B|c_Bv_BF\tag{21.5.3}$$

根据欧姆定律 $I=\frac{V}{R}$及$L=\frac{1}{R}=\kappa\frac{A}{l}$,可得

$$j=\frac{I}{A}=\frac{V}{AR}=\frac{V}{A}\kappa\frac{A}{l}=\frac{V}{l}\kappa=\kappa E\tag{21.5.4}$$

式中 $E=\frac{V}{l}$即单位场强,代入式(21.5.3):

$$\kappa E=\sum|z_B|c_Bv_BF\tag{21.5.5}$$

令$\frac{v_B}{E}=U_B$,即单位场强下离子 B 的迁移速率 U_B 称为离子迁移率,又称离子淌

度,代入式(21.5.5):

$$\kappa = \sum |z_B| c_B F U_B = \sum \kappa_B \tag{21.5.6}$$

κ_B 为离子 B 的电导率,于是离子 B 的摩尔电导率 $\lambda_{m,B}$ 可写为

$$\lambda_{m,B} = \frac{\kappa_B}{c_B} = |z_B| U_B F \tag{21.5.7}$$

设有一电解质 $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$,其浓度为 c,则 $c_+ = \nu_+ c$,$c_- = \nu_- c$ 或 $c_B = \nu_B c$,于是

$$\begin{aligned}\lambda_m &= \frac{\kappa}{c} = \frac{\sum \kappa_B}{c} = \frac{\sum |z_B| c_B U_B F}{c} \\ &= \frac{\sum |z_B| \nu_B c U_B F}{c} = \sum \nu_B |z_B| U_B F \\ &= \sum \nu_B \lambda_{m,B}\end{aligned} \tag{21.5.8}$$

这就是任何电解质的摩尔电导率与离子摩尔电导率之关系,在无限稀释时,

$$\lambda_m^\infty = \nu_+ \lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \lambda_{m,-}^\infty \tag{21.5.9}$$

此即 Kohlrausch 离子独立移动定律普遍表达式。

对于弱电解质,可把解离了的那部分当作强电解质处理,当解离度为 α 时,

$$\lambda_m = \frac{\sum c_B \lambda_{m,B}}{c} = \frac{\sum \alpha \nu_B c \lambda_{m,B}}{c} = \alpha \sum \nu_B \lambda_{m,B} \tag{21.5.10}$$

由式(21.5.7)可知,κ_B 或 $\lambda_{m,B}$ 正比于 U_B,即离子淌度越大,离子的摩尔电导率也越大,由表 21.5.1 可看出,其中 U_{H^+} 相当于其它正离子的 U_+ 的 5~10 倍,而 U_{OH^-} 相当于其它负离子的 U_- 的 2~5 倍,究其原因是氢键使 H^+、OH^- 的迁移有其独特的机理(如图 21.5.1)。

表 21.5.1 298K 下,水溶液中一些离子的 $\lambda_{m,B}^\infty$ 及 U_B^∞

离 子	$10^3\lambda_{m,B}/\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$	$10^3 U_B/m^2\cdot S^{-1}\cdot V^{-1}$	离 子	$10^3\lambda_{m,B}/\Omega^{-1}\cdot m^2\cdot mol^{-1}$	$10^3 U_B/m^2\cdot S^{-1}\cdot V^{-1}$
H^+	34.98	36.2	OH^-	19.86	20.6
Li^+	3.86	4.0	Cl^-	7.74	7.9
Na^+	5.01	5.2	Br^-	7.81	8.1
K^+	7.35	7.6	I^-	7.68	8.0
NH_4^+	7.35	7.6	$\frac{1}{2}CO_3^{2-}$	6.93	7.2
Ag^+	6.19	6.4	Ac^-	4.09	4.2
$\frac{1}{2}Cu^{2+}$	5.66	5.9	NO_3^-	7.15	7.4
$\frac{1}{2}Zn^{2+}$	5.28	5.5	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	8.0	8.3

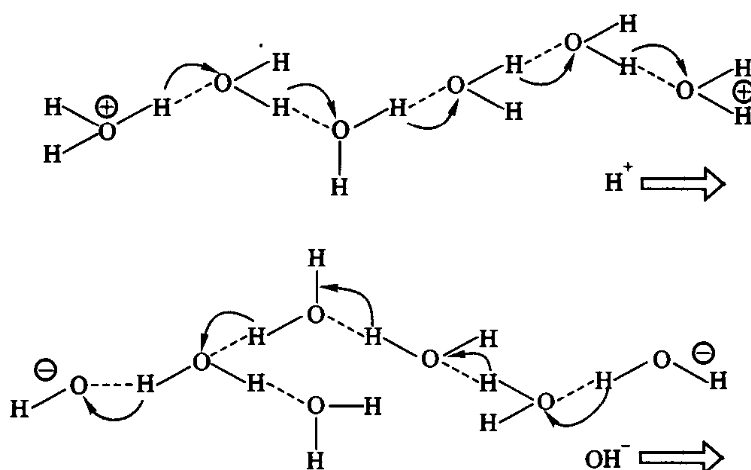


图 21.5.1 质子传递机理示意图

由图 21.5.1 可看出,H^+ 在电场作用下从一个水分子跳跃至另一个水分子,客观上只是水分子的转向,能量要低得多。OH^- 离子的迁移也与此类同。

§21.6 离子迁移数

组成电解质的正、负离子,由于其离子价、迁移速率不同,在传输电量时并不是平分秋色的,为此定义离子迁移数:

$$t_B = \frac{I_B}{\sum I_B} = \frac{j_B}{\sum j_B} \qquad (21.6.1)$$

显然,t_B 是离子 B 输运电量所占的份额,反映了电解质溶液中各离子导电能力的差异,根据 $j_B = |z_B| c_B U_B F$ 及 $z_+ c_+ = |z_-| c_-$,代入式(21.6.1)可得

$$t_B = \frac{|z_B| U_B c_B F}{\sum |z_B| U_B c_B F} = \frac{U_B}{\sum U_B} \qquad (21.6.2)$$

$$\sum t_B = \sum \frac{U_B}{\sum U_B} = 1 \qquad (21.6.3)$$

根据式(21.5.7),$\lambda_B = |z_B| U_B R$,可得

$$t_B = \frac{\nu_B \lambda_{m,B}}{\lambda_m} \qquad (21.6.4)$$

以上这些关系式是计算离子的 $\lambda_{m,B}$、κ_B、U_B 的依据,离子迁移数具有将电解质的电迁移性质分割为离子性质的功能,因此实验测定 t_B 是十分重要的,其测定

方法的原理基本上有以下三种。

一、希托夫(Hittorf)法

希托夫法也称电解法,其测量原理由表 21.6.1 表示。未通电前,阳极区、阴极区、中间区电解质溶液浓度是相同的,当 $3t_+ = t_-$ 时达到终态,阴极区浓度改变是阳极区的三倍,其测量装置如图 21.6.1。

表 21.6.1　离子迁移、电解引起各区浓度变化

浓度/[c]	阴极区		中间区		阳极区	
离　子	正	负	正	负	正	负
始态	5	5	5	5	5	5
迁入量	1	0	1	3	0	3
迁出量	0	3	1	3	1	0
电解量	4	0	0	0	0	4
终态	2	2	5	5	4	4
改变量	3	3	0	0	1	1

由电量计可知电解所消耗的总电量 Q,其中在阴极阳离子还原反应的电量应为 Q/z_+F,在阳极区,阴离子氧化放电 Q/z_-F,令阴极区及阳极区物质净变化分别为 Δn_c、Δn_a,

$$\Delta n_c = \frac{Q}{z_+F} - t_+\frac{Q}{z_+F} = \frac{Q}{z_+F}(1-t_+) = \frac{Q}{z_+F}t_-$$

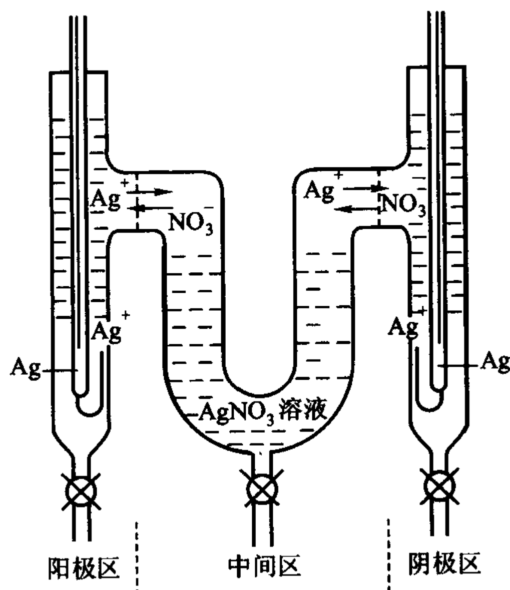


图 21.6.1　希托夫法测定迁移数的装置

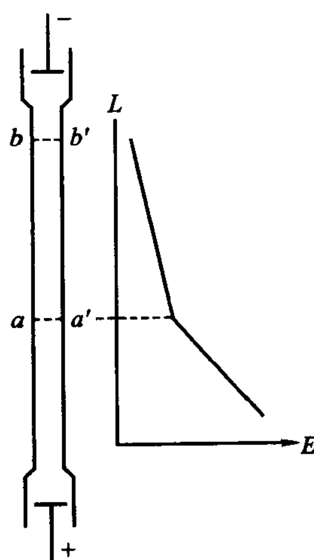


图 21.6.2　迁移管中的电位梯度

由此可得
$$t_- = \frac{z_+ F\Delta n_c}{Q} \tag{21.6.5}$$
同理，
$$t_+ = \frac{|z_-| F\Delta n_a}{Q} \tag{21.6.6}$$
由于 Q 及 Δn_c、Δn_a 为实验可测定的量，由此根据式(21.6.5)及式(21.6.6)可计算 t_i。

二、界面移动法

界面移动法装置示意于图 21.6.2，其测量原理为：两种电解质（如$CdCl_2$，HCl），有一种离子是相同的。利用其性质的某种差别，使其产生界面，在电场的推动下界面移动的距离及通过该电解池的电量即可计算离子迁移数。

迁移管中装入 $CdCl_2$ 及 HCl 水溶液，使形成一初始的界面 aa，由于在一定电场下离子淌度 $U(H^+) \gg U(Cd^{2+})$，通电后，H^+、Cd^{2+} 向阴极（也是负极）迁移，Cd^{2+} 迁移慢，不会超过 H^+，但也不会落后很远，因为一旦落后，界面附近溶液就会变稀，电阻增加，形成较大的电位降，从而推动 Cd^{2+} 加速向阴极迁移，这个过程是极快的，约为 10^{-13}s，与测量时间相比微不足道。这样，即使像 KCl、$CdCl_2$ 这样无色的溶液，也会因折射率不同而形成界面。

迁移数计算方法：设界面移动的距离为 x（aa'与 bb'间隔），迁移管横截面积为 A，传输电量为 Q，其中正离子迁移的物质的量为 $t_+ Q/z_+ F = xAc$（c 为浓度），于是可得
$$t_+ = xAFz_+ c/Q \tag{21.6.7}$$
此外，尚有电动势法测离子迁移数。

以上测量方法中，希托夫法原理简单，但不易测得准确的结果，因为溶液中的离子或多或少是溶剂化的，所以浓度变化在一定程度上还取决于离子的溶剂化数，界面移动法具有较高的准确度，电动势法适于较宽的浓度和温度范围。

离子迁移数与温度及浓度均有关，还随溶液中其它离子性质、溶剂性质而变化，由表 21.6.2 可见，离子越小，迁移数越小（H^+、OH^- 除外），因为小离子溶剂化程度高。

表 21.6.2 298.15 K 时，在水溶液中一些正离子的迁移数

盐类	c/mol·dm^{-3}					
	0	0.01	0.05	0.10	0.50	1.00
LiCl	0.3364	0.3289	0.3211	0.3168	0.300	0.287
NaCl	0.3963	0.3918	0.3876	0.3854		
KCl	0.4906	0.4902	0.4899	0.4898	0.4888	0.488
KNO_3	0.5072	0.5084	0.5093	0.5103		
HCl	0.8209	0.8251	0.8292	0.8314		

§21.7　离子的热力学函数值

由于电解质溶液呈电中性，正、负离子共存，因此用实验方法所求的离子热力学函数均为正、负离子的组合值。从以下的例子中可见正负离子的热力学函数值的共存性。

例 1　298.15 K、$p^{\ominus}$，水的解离常数 $K_W = 10^{-14}$，由 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K$ 可得：

$$\mu_{H^+}^{\square} + \mu_{OH^-}^{\square} - \mu^{\ominus}(H_2O, l) = 79\ 908\ J\cdot mol^{-1}$$

因　$$\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O, l) = -237\ 191\ J\cdot mol^{-1}$$

可得　$$\Delta_f G_m^{\ominus}(H^+, aq) + \Delta_f G_m^{\ominus}(OH^-, aq) = -157\ 293\ J\cdot mol^{-1}$$

该值代表了自标准状态元素稳定单质的 $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 生成 1 mol$(H^+ + OH^-)$且处于 T、$m^{\ominus} = 1\ mol\cdot kg^{-1}$标准理想溶液状态的 Gibbs 生成自由能。

例 2　已知 298.15 K、$p^{\ominus}$时，$\Delta_f G_m^{\ominus}(NH_3, aq) = -26\ 610\ J\cdot mol^{-1}$，对于反应 $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$，同样可得，$\mu^{\square}(NH_4^+, aq) + \mu^{\square}(OH^-, aq) - \mu^{\square}(NH_3, aq) - \mu^{\ominus}(H_2O, l) = 27\ 050\ J\cdot mol^{-1}$，则 $\Delta_f G_m^{\ominus}(NH_4^+ + OH^-, aq) = -236\ 751\ J\cdot mol^{-1}$。

为使用方便，需获得单种离子的热力学函数值，为此规定：在任意温度 T，水溶液中 H^+ 的 $\Delta_f G_m^{\ominus}(H^+, aq, T)$在任何温度下均为零，即

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(H^+, aq, T) \equiv 0 \tag{21.7.1}$$

根据 $d\Delta G^{\ominus}/dT = -\Delta S^{\ominus}$，则

$$\Delta_f S_m^{\ominus}(H^+, aq, T) = 0 \tag{21.7.2}$$

又 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$，则

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(H^+, aq, T) = 0 \tag{21.7.3}$$

根据以上规定，可得

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(OH^-, aq, T) = -157.29\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(NH_4^+, aq, T) = -79.46\ kJ\cdot mol^{-1}$$

由此可求得一系列单种离子的热力学函数规定值。

例 3　对于反应 $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightleftharpoons H^+(aq) + Cl^-(aq)$，从实验求得 $\Delta_r H_m^{\ominus} = -167.16\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_r G_m^{\ominus} = -131.23\ kJ\cdot mol^{-1}$。根据规定，可得

$\Delta_f G_m^\ominus(Cl^-, aq, T) = -131.23\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^\ominus(Cl^-, aq, T) = -167.16\ kJ \cdot mol^{-1}$。

例 4　反应 $Ag(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) = Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$，从实验求得，$\Delta_r H_m^\ominus = -61.58\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_r G_m^\ominus = -54.12\ kJ \cdot mol^{-1}$，由 $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(Ag^+, aq) + \Delta_f H_m^\ominus(Cl^-, aq) = -61.58\ kJ \cdot mol^{-1}$，可得 $\Delta_f H_m^\ominus(Ag^+, aq) = 105.58\ kJ \cdot mol^{-1}$。同理可得，$\Delta_f G_m^\ominus(Ag^+, aq) = 77.11\ kJ \cdot mol^{-1}$。

一般热力学数据表中列出的是 $\Delta_f G_m^\ominus$、$\Delta_f H_m^\ominus$ 及 $S_m^\ominus$，那么 $S_m^\ominus$ 又是怎么得出的呢?

对于反应 $\frac{1}{2}H_2(g) = H^+(aq) + e^-(aq)$，如 $\Delta_f S_m^\ominus(H^+ + e^-) = 0$，而 $S_m^\ominus(H_2, g, 298\ K) = 130.58\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$，于是可得 $S_m^\ominus(H^+ + e^-) = 65.29\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

历史上，Latimer 和 Buffinglon 已提出 H^+ 之标准熵等于零，即

$$S_m^\ominus(H^+, aq) \equiv 0 \qquad (21.7.4)$$

这无疑于确定 $S_m^\ominus(e^-, aq) = 65.29\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。好在利用半反应组合计算电池反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 时并无电子的净得失，因此对电子的 $S_m^\ominus$ 所假定的任何值都会被消去。

有了 $S_m^\ominus(H^+, aq) \equiv 0$ 的规定，就可以进而从几个生成 H^+ 和 Cl^-（水溶液）的反应中的任何一个，求出 $Cl^-(aq)$ 的 $S_m^\ominus(Cl^-, aq)$。如

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298K) &= S_m^\ominus(H^+, aq) + S_m^\ominus(Cl^-, aq) - \frac{1}{2}S_m^\ominus(H_2, g) - S_m^\ominus(Cl_2) \\ &= -121.57\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

已知　$S_m^\ominus(Cl_2, g) = 222.95\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，$S_m^\ominus(H_2, g) = 130.59\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

可得　$$S_m^\ominus(Cl^-, aq) = 55.20\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

由此进而可求 Ag^+、Na^+、…的 $S_m^\ominus$ 值。

参考资料及课外阅读资料

1. Marcus Y. Ionic radii in aqueous solutions. Chem Rev, 1988, 88:1475
2. 杨永华．关于电解质的化学势和活度．大学化学，1997，12(5)：14
3. 张令芬．物理化学教学中是否一定要定义 $a_\pm = ?$，大学化学，1988，3(4)：29
4. Fanell A. Explaining Activity Coefficients and Standard State in the Undergraduate Physical Chemistry Course. J Chem Educ, 1986, 63:112
5. 李启隆．电导及其应用．化学教育，1988，1：40

6. 张光玺 . 离子迁移数测定中各物质量的关系 . 化学通报,1995,5:60

习 题

1. 298 K 时,在毛细管中先注入浓度为 33.27×10^{-3} $mol\cdot dm^{-3}$的 $GdCl_3$ 水溶液,再在其上小心地注入 7.3×10^{-2} $mol\cdot dm^{-3}$的 LiCl 水溶液,使其间有明显的分界面,然后通过 5.594 mA 的电流,经 3976 s 后,界面向下移动的距离相当于 1.002×10^{-3} dm^3 溶液在管中所占的长度,求 Gd^{3+} 离子的迁移数。[$t_+=0.434$, $t_-=0.566$]

2. 以银为电极通电于氰化银钾(KCN + AgCN)溶液时,银在阴极上沉积。每通过 1 mol 电子的电量,阴极部失去 1.40 mol 的 Ag^+ 和 0.8 mol 的 CN^-,得到 0.6 mol 的 K^+。

(1) 试求氰化银钾配合物的化学式;

(2) 求正、负离子的迁移数。

[$[Ag(CN)_2]^{-1}$, $t_+=0.6$]

3. 298 K 时,某一电导池中充以 0.1 $mol\cdot dm^{-3}$的 KCl 溶液($\kappa=0.14114 S\cdot m^{-1}$),其电阻为 525 Ω,若在电导池内充以 0.10 $mol\cdot dm^{-3}$的 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液时,电阻为 2030 Ω。

(1) 求该 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液的解离度;

(2) 若该电导池充以纯水,电阻应为若干?

已知纯水的电导率为 $2.00\times10^{-4} S\cdot m^{-1}$, $\lambda_m^\infty(OH^-)=1.98\times10^{-2} S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$, $\lambda_m^\infty(NH_4^+)=73.4\times10^{-4} S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。

[0.01345, 3.705×10^5 Ω]

4. 计算在 298 K 时与空气($p^\ominus$)成平衡的水的电导率。该空气含 CO_2 为 0.05%(体积分数),水的电导率仅由 H^+ 和 HCO_3^- 贡献。已知 H^+ 和 HCO_3^- 在无限稀释时的离子摩尔电导率分别为 349.7×10^{-4}和 44.5×10^{-4} $S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$,且已知 298K、$p^\ominus$下每升水溶解 CO_2 0.8266 dm^3,H_2CO_3 的一级解离常数为 4.7×10^{-7}。[1.022×10^{-4} $S\cdot m^{-1}$]

5. 25℃ 时,TiCl 在纯水中饱和溶液的浓度是 1.607×10^{-2} $mol\cdot dm^{-3}$,在 0.1000 $mol\cdot dm^{-3}$NaCl 溶液中是 3.95×10^{-3} $mol\cdot dm^{-3}$,TiCl 的活度积是 2.022×10^{-4},试求在不含 NaCl 和含有 0.1000 $mol\cdot dm^{-3}$ NaCl 的 TiCl 饱和溶液中的离子平均活度系数。[0.885, 0.702]

6. 半径为 r_i、带电量为 $q_i=z_ie$ 的离子,在介电常数为 ε 的介质中的电位 $\phi=q_i/4\pi\varepsilon r_i$,在电场中移动 dq 电量的微功为 $\delta W=\phi dq$

(1) 请证明电量 q 从 0 至 z_ie 的总功为

$$W = z_i^2 e^2 / 8\pi\varepsilon r_i$$

(2) 对含有 $n=1$ mol 离子的总功应为该离子的 Gibbs 生成自由能，因此当在 T、$p^\ominus$ 条件下从 $\varepsilon=\varepsilon_0$ 的真空介质移至 $\varepsilon=\varepsilon_0\varepsilon_r$ 的某溶剂介质中（ε_r 为相对介电常数），其标准摩尔生成 Gibbs 自由能即标准溶解 Gibbs 自由能变为 $\Delta_{sol}G_m^\ominus$，请证明：

$$\Delta_{sol}G_m^\ominus = \frac{z_i^2 e^2 L}{8\pi\varepsilon_0 r_i}\left(\frac{1}{\varepsilon_r}-1\right)$$

由此表明，不同离子在同一溶剂中的 $\Delta_{sol}G_m^\ominus$ 与 r_i 有反比关系。

7. 反应 $\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}X_2(g) = H^+(aq)+X^-(aq)$ 可生成水溶性卤素离子 $X^-(aq)$，请根据下列数据计算 $\Delta_f G_m^\ominus(F^-,aq)$。

$$\Delta_f G_m^\ominus(Cl^-,aq) = -131.23\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1},$$
$$\Delta_r G_m^\ominus(H(g)\rightarrow H^+(g)+e^-) = 1312\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_r G_m^\ominus\left(\frac{1}{2}H_2\rightarrow H(g)\right) = 218\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1},$$
$$\Delta_r G_m^\ominus(Cl+e^-\rightarrow Cl^-) = -348.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_r G_m^\ominus\left(\frac{1}{2}Cl_2(g)\rightarrow Cl\right) = 121.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1},$$
$$\Delta_r G_m^\ominus(F+e^-\rightarrow F^-) = -322\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_r G_m^\ominus\left(\frac{1}{2}F_2(g)\rightarrow F\right) = 78.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$r(Cl^-) = 181\ \text{pm},\ r(F^-) = 131\ \text{pm}。$$

[-291 kJ·mol^{-1}]

8. D－H 活度系数公式可写为

$$\lg\gamma_\pm = -0.509\ z_+|z_-|\frac{(I_m/m^\ominus)^{\frac{1}{2}}}{1+Ba(I_m/m^\ominus)^{1/2}}$$

式中 B 为常数，在 298 K 水溶液中 $B=0.3282\times10^{10}\ \text{m}^{-1}$，$a$ 为离子半径，今实验测得不同 HBr 水溶液浓度下的平均活度系数 $\gamma_\pm$ 数据如下：

$m(HBr,aq)/m^\ominus$	5.0×10^{-3}	10.0×10^{-3}	20.0×10^{-3}
$\gamma_\pm$	0.930	0.907	0.879

令 $Ba=B'$，请求平均离子半径 a。[6.12×10^{-10} m]

9. 已知难溶盐饱和溶液浓度 s，其 $s_1(AgCl,aq)=1.34\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，$s_2(BaSO_4,aq)=9.51\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。

(1) 计算当 $r_{\pm}=1$ 时，两种难溶盐之溶度积 $K_{sp}(AgCl,aq)$、$K_{sp}(BaSO_4,aq)$；

(2) 假设 $r_{\pm}\neq 1$，请进行(1) 中之计算 $K'_{sp}(AgCl,aq)$、$K'_{sp}(BaSO_4,aq)$；

(3) 讨论 $r_{\pm}$ 不同时对难溶盐 K_{sp} 的影响。

[(1) 1.80×10^{-10}，9.04×10^{-7}；(2) 1.79×10^{-10}，5.07×10^{-7}]

10．25℃时，AgCl 在水中饱和溶液的浓度为 1.27×10^{-5} mol·kg^{-1}，根据德拜－休克尔理论计算反应 $AgCl = Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$ 的标准 Gibbs 自由能 $\Delta G_m^{\ominus}$，并计算 AgCl 在 KNO_3 溶液中的饱和溶液的浓度。已知此混合溶液的离子强度为 $I=0.010$ mol·kg^{-1}。[55.8 kJ·mol^{-1}，1.42×10^{-5} mol·kg^{-1}]

11．已知 $\lambda_m^{\infty}/10^{-2}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$：

	HCl	KCl	$K(CH_2ClCOO)$
	4.261	1.4986	1.132

求算 $\lambda^{\infty}(CH_2ClCOOH)$。

实验测得氯代乙酸不同浓度下的摩尔电导率($T=298$ K)：

$c/10^{-2}$ mol·kg^{-1}	0.110	0.303	0.590	1.323	2.821
$\lambda/10^{-2}$ S·m^2·mol^{-1}	3.6210	3.2892	2.9558	2.4615	1.9714

若氯代乙酸的解离度为 $\alpha=\lambda_m/\lambda_m^{\infty}$，请推导 $\lg K_a = 2\lg\gamma_{\pm} + \lg K'_a$，$K'_a=\dfrac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$，$I=\alpha c$，并用上述实验数据求算 K_a 及 $\gamma_{\pm}$($c=0.01323$ mol·kg^{-1})。

[$K_a=1.33\times10^{-3}$，$\gamma_{\pm}=0.929$]

12．Einstein 关系是联系离子扩散系数与离子淌度之关系：

$$D_B^{\infty}=\frac{U_B^{\infty}RT}{z_B F}=\frac{RT\lambda_B^{\infty}}{F^2 z_B^2}$$

已知 298 K 时，$\lambda_m^{\infty}(Ca^{2+})=1.1900\times10^{-2}$ S·m^2·mol^{-1}，$\lambda_m^{\infty}(Cl^{-})=7.634\times10^{-3}$ S·m^2·mol^{-1}，求离子扩散系数 $D_+^{\infty}(Ca^{2+})$、$D_-^{\infty}(Cl^{-})$ 及迁移数 $t_+(Ca^{2+})$。已知电解质扩散系数与离子间扩散系数关系式为

$$\frac{\nu}{D^{\infty}}=\frac{\nu_+}{D_+^{\infty}}+\frac{\nu_-}{D_-^{\infty}}=\frac{F^2}{RT}\left(\frac{\nu_+ z_+^2}{\lambda_+^{\infty}}+\frac{\nu_- z_-^2}{\lambda_-^{\infty}}\right)$$

式中 $\nu=\nu_+ + \nu_-$，求 $CaCl_2$ 在无限稀释时之扩散系数 D^{∞}。

[$D^{\infty}(Ca^{2+})=7.922\times10^{-10}$ m^2·s^{-1}，$D_-^{\infty}(Cl^{-})=2.033\times10^{-9}$ m^2·s^{-1}，$t_+(Ca^{2+})=0.4380$，$D^{\infty}(CaCl_2)=1.336\times10^{-9}$ m^2·s^{-1}]

13．A、B、C 是八面体钴配合物的氯化物，Cl^{-} 是仅有的负离子，其中有二个含有 NO_2，A、B、C 均含有 NH_3，今测定 A、B、C 三种配合物在不同浓度时的摩尔

电导率数据如下：

c/mol·dm^{-3}	λ_m/S·m^2·mol^{-1}		
	A	B	C
0.00391	128.7	155.7	106.8
0.00781	123.1	147.9	102.9
0.01562	116.4	135.9	98.6

若遵守 Onserger 方程 $\lambda_m=\lambda_m^\infty-b\sqrt{c}$，请分别写出配合物 A、B、C 的分子式。



[[$CO(NH_3)_5(NO_2)$]Cl_2，[$CO(NH_3)_6$]Cl_3，[$CO(NH_3)_4(NO_2)_2$]Cl]

14. 已知乙酸在不同浓度下之解离度 α 数据如下：

m/m mol·kg^{-1}	0.0280	0.1114	0.2184	1.0283	2.4140	5.9115
α	0.5393	0.3277	0.2477	0.1238	0.0829	0.0540

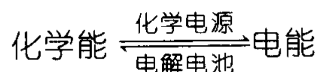
(1) 在 D－H 极限公式适用条件下，推导解离反应的浓度平衡常数 K_m 和标准平衡常数 K_a 之关系式；

(2) 求标准平衡常数。

[$K_a=\gamma_\pm^2 K_m/m^\ominus$，$K_m=\alpha^2 m/(1-\alpha)$，$K_a=1.754\times10^{-5}$]

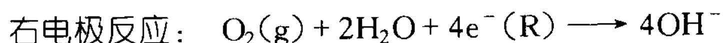
22 电化学热力学

电池是化学能和电能之间相互转化的装置，即

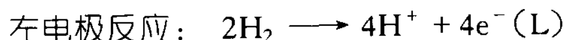


$$化学能 \underset{电解电池}{\overset{化学电源}{\rightleftharpoons}} 电能$$

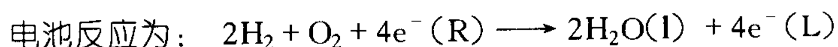
化学能通过化学反应过程转化为热或功，以何种方式实现要看在何种装置里进行。以 $H_2 + O_2 = H_2O$ 为例，放于一般容器中燃烧，放出大量热，再通过汽轮机发电转化为电能，其效率低，如设计一燃料电池，$Pt|H_2(p_1)|KOH(aq)|O_2(p_2)|Pt$，其电化学反应为



右电极反应：　$O_2(g) + 2H_2O + 4e^-(R) \longrightarrow 4OH^-$



左电极反应：　$2H_2 \longrightarrow 4H^+ + 4e^-(L)$



电池反应为：　$2H_2 + O_2 + 4e^-(R) \longrightarrow 2H_2O(l) + 4e^-(L)$

化学能转化为电能的效率高。

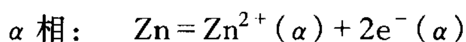
有人作过这样的计算：人吸取的食物如全部转化为热能，相当于每天 12×10^6 J，若按 100% 效率以恒定速率转化为机械功，其功率约为 140 W。将化学反应能转换为机械功，基本上有两种途径：第一种经由具有卡诺效率 $(T_2 - T_1)/T_2$ 的理想热机；第二种是经由电化学过程转化为电能，从而作机械功。设想作为高温热源的人体与环境温差约为 10 K，则 $\eta \approx 10/310 = 3\%$，即每天有效的机械功约为 5 W，还不足以维持人体血液循环所需功率(10 W)的一半。因此，生物体系中能量转换为机械功的效率远大于理想热机所预期的效率，这就意味着能量转换机理可能是电化学过程。

研究电化学的热力学和动力学成了物理化学的一个重要研究方向,而且在国民经济的多个领域发挥了重要作用,本章将讨论电化学体系的热力学问题。

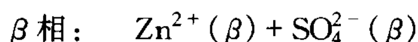
§22.1 电化学体系

众所周知,化学电池由二个电极组成,电极由电极金属及电解质溶液构成,显然这是一个复相体系。

设想将金属锌插入硫酸锌溶液,分为 α 及 β 两相,其界面为 $S\,S'$。



α 相: $Zn = Zn^{2+}(\alpha) + 2e^-(\alpha)$



β 相: $Zn^{2+}(\beta) + SO_4^{2-}(\beta)$

其中电子(e^-)不能越过界面 S 进入溶液。

插入开始,设 $\mu(Zn^{2+},\alpha) > \mu(Zn^{2+},\beta)$,则 $Zn^{2+}(\alpha) \longrightarrow Zn^{2+}(\beta)$,使 S 的 α 一侧带净负电荷,$S(\beta)$侧带正电荷,并阻止 $Zn^{2+}(\alpha)$向 β 迁越。最后,$Zn^{2+}(\alpha) \rightleftharpoons Zn^{2+}(\beta)$达到平衡,并在 S 两侧形成一电位差,$\Delta_\alpha^\beta\varphi = \varphi^\beta - \varphi^\alpha$。这种两相或多相间存在电位差的体系称之为电化学体系。实际上,凡是有两相界面的,无论有无电荷转移,均存在着电位差,如图 22.1.2 及 22.1.3。哪里有两相界面,哪里就有两个电荷量相等而符号相反的双电层,在它们之间就存在电位差。

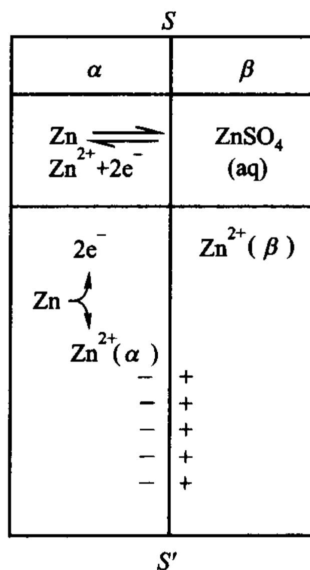


图 22.1.1 电极示意图

在电化学界面,通常涉及到的电位差约为 0.1 ~1 V,双电层间距离约为 $10^{-10} \sim 10^{-9}$ m,产生的电场强度达 $10^{10} \sim 10^{8}$ V·m^{-1}。除了电化学体系之外,还没有一个实际电场能产生这样大的电场强度,这种由电化学双层造成的很强的电场必然对电荷载体产生一个非常大的作用力,对于这样的热力学体系,其基本方程还需包括电场的作用。

综上所述,电化学体系的特点是:自发的电荷分离、形成界面电位差、超薄双电层($\sim 10^{-10}$ m)、超强电场(10^{10} V·m^{-1})、特殊的多相体系。

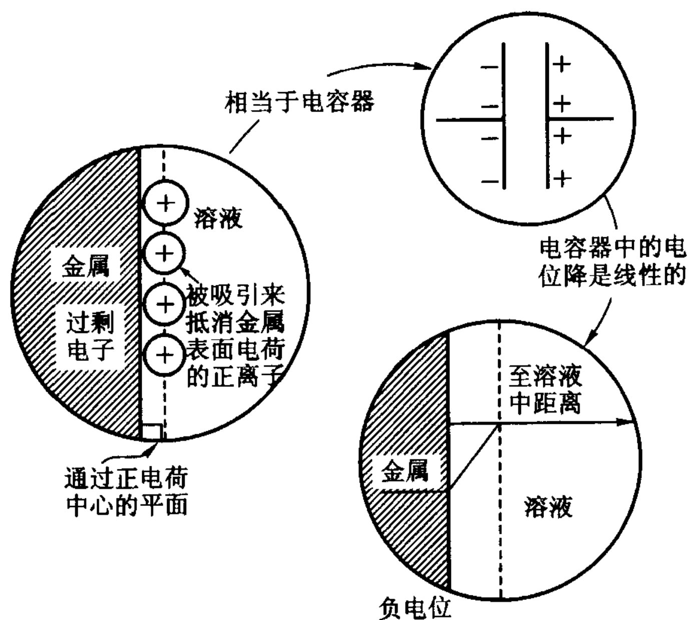


图 22.1.2　设想的最简单的双电层

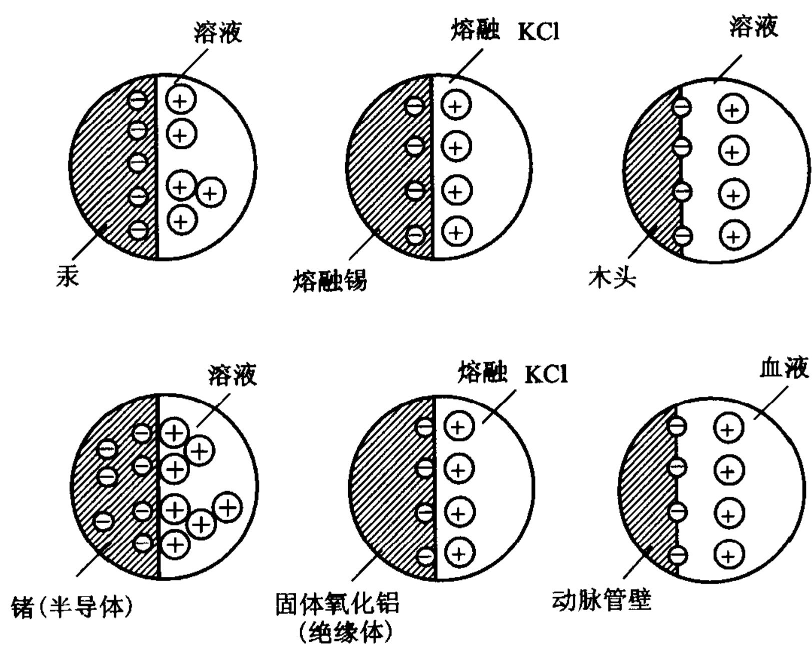


图 22.1.3　在固体平面与离子溶液之间界面上形成的双电层

§22.2 Gibbs自由能变与电动势

同一相中，一个离子如Zn^{2+}处在有电场和无电场两种不同的状态时，其内能、焓、Gibbs自由能等热力学状态函数是不同的，因此发生相变、化学变化时其后果也不相同，试比较两种不同状态下的同一化学反应：$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$。

在无电场作用下，不产生有序的电子流动即不作电功，但有热效应。

在有电场作用下，产生有序的电子流动，作电功，同时也有热效应。

因此，电化学体系中荷电组分的热力学状态既与化学状态有关，又与电状态有关。

根据式(2.6.13)及电学原理，处于电位φ^α的1 mol荷电粒子i，其电能为$Q\varphi^\alpha = z_iF\varphi^\alpha$，$F$为Faraday常数，$z_iF$为1 mol荷电粒子的电量，因此其热力学基本方程应为

$$\mathrm{d}\,\tilde{G}^\alpha = -S^\alpha \mathrm{d}T^\alpha + V^\alpha \mathrm{d}p^\alpha + \sum(\mu_i^\alpha + z_iF\varphi^\alpha)\mathrm{d}n_i^\alpha \qquad (22.2.1)$$

$\tilde{G}$为电化学体系α相的Gibbs自由能，φ为广义力，$Q = z_iF\mathrm{d}n_i$为广义位移。

$$\left(\frac{\partial \tilde{G}^\alpha}{\partial n_i^\alpha}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \mu_i^\alpha + z_iF\varphi^\alpha \qquad (22.2.2)$$

$\mu_i^\alpha + z_iF\varphi^\alpha$有的称之为电化学势，记为$\mu_i^{*\alpha}$或$\tilde{\mu}_i^\alpha$，其中$\mu_i^\alpha$可当作电化学势的化学分量，在化学体系中相平衡条件为$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$，化学平衡条件为$\sum\nu_i\mu_i = 0$，而在电化学体系中：

相平衡条件 $\tilde{\mu}_i^\alpha = \tilde{\mu}_i^\beta$ (22.2.3)

化学平衡条件 $\sum\nu_i\tilde{\mu}_i = 0$ (22.2.4)

由此不难得到，在电化学体系中相平衡时应为

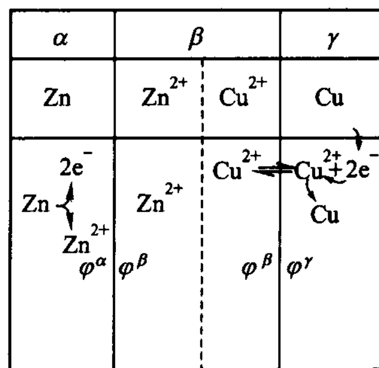


图22.2.1 电池电动势示意图

$$\mu_i^\alpha + z_iF\varphi^\alpha = \mu_i^\beta + z_iF\varphi^\beta$$

$$-\Delta_\alpha^\beta G_\mathrm{m} = \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = z_iF(\varphi^\beta - \varphi^\alpha) = z_iF\Delta_\alpha^\beta\varphi \qquad (22.2.5)$$

式中$\Delta_\alpha^\beta\varphi$为平衡电极电势，是界面两侧的电位差，即界面右侧电位φ^β与界面左侧电位φ^α之差，$\Delta_\alpha^\beta\varphi = \varphi^\beta - \varphi^\alpha$，记作$\varphi$，如右电极电势为$\varphi_\mathrm{R}$，$Zn^{2+}|Zn$电极电势

记作 $\varphi(Zn^{2+}|Zn)$。

电池 $Zn|ZnSO_4||CuSO_4|Cu$ 达到电化学平衡时，

$$(Zn^{2+}+2e^-)_\alpha + Cu^{2+}(\beta) = Zn^{2+}(\beta) + (Cu^{2+}+2e^-)_\gamma$$

根据式(22.2.4)，

$$(\mu^\alpha_{Zn^{2+}} + 2F\varphi^\alpha) + (\mu^\beta_{Cu^{2+}} + 2F\varphi^\beta)$$
$$= (\mu^\beta_{Zn^{2+}} + 2F\varphi^\beta) + (\mu^\gamma_{Cu^{2+}} + 2F\varphi^\gamma)$$

即

$$-(\mu^\beta_{Zn^{2+}} - \mu^\alpha_{Zn^{2+}}) + (\mu^\gamma_{Cu^{2+}} - \mu^\beta_{Cu^{2+}}) = 2F(\varphi^\gamma + \varphi^\beta - \varphi^\beta - \varphi^\alpha)$$
$$-\Delta_r G_m = 2F(\varphi^\gamma - \varphi^\alpha) = 2FE$$

记作普遍的公式，即为

$$-\Delta_r G_m = nFE \tag{22.2.6}$$

式中 n 为完成 $\xi = 1$ mol 电化学反应迁移的电子的量，$E = \varphi^\gamma - \varphi^\alpha$ 为可逆电池的电动势。式(22.2.6)表示：摩尔反应 Gibbs 自由能的降低等于体系对环境作的电功。请注意，此处定义体系对环境作功为正，即热力学第一定律记作 $\Delta U = Q - W$，显然与本书热力学篇的符号 $\Delta U = Q + W$ 是矛盾的。

根据以上推导，显然对电池作了二项规定：

(1) 电池电动势 $E = \varphi^\gamma - \varphi^\alpha = \varphi_R - \varphi_L$。$R$ 为右、L 为左，即电池电动势等于右电极电势减左电极电势。

(2) 右电极必须发生还原反应，左电极必须发生氧化反应。以上规定为 IUPAC推荐的符号。

对于电池还有另外一种规定：

(1) 电池电动势 $E = \varphi_L - \varphi_R$。

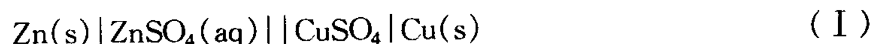
(2) 对电极反应不加限制，当发生电化学反应时，其电流方向在电池内部从左到右为正向电流，反应电荷 $nF>0$，反之则为负向电流，$nF<0$。

与上述规定相对应的为 $\Delta_r G_m = nFE$，且 $\Delta U = Q + W$，环境对体系作功为正。这后一种电池符号的规定与本书热力学篇的符号是一致的，阅读原始文献时，应注意作者采用何种符号规定。

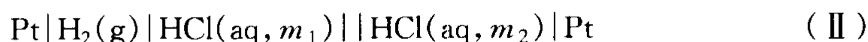
§22.3　可逆电池与可逆电极

一个化学电池由两个电极构成，如图 22.3.1 及图 22.3.2。

电池可表示为：



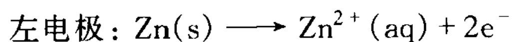
$$Zn(s)|ZnSO_4(aq)||CuSO_4|Cu(s) \tag{I}$$



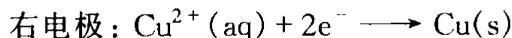
$$\mathrm{Pt|H_2(g)|HCl(aq,}m_1\mathrm{)||HCl(aq,}m_2\mathrm{)|Pt} \qquad (\mathrm{II})$$

以电池Ⅰ为例。

当左电极发生氧化反应，右电极发生还原反应时，

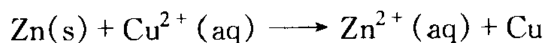


左电极：$\mathrm{Zn(s)} \longrightarrow \mathrm{Zn^{2+}(aq)} + 2\mathrm{e^-}$



右电极：$\mathrm{Cu^{2+}(aq)} + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Cu(s)}$

电池反应为



$$\mathrm{Zn(s)} + \mathrm{Cu^{2+}(aq)} \longrightarrow \mathrm{Zn^{2+}(aq)} + \mathrm{Cu}$$

表现为在外电路电子自阳极(氧化反应)流向阴极(还原反应)，电流方向自右向左，可以判断右极为正极，左极为负极，这时电池表现为化学电源，对外作电功，如该电池符合可逆电池的条件，则其端电压即电动势，如图 22.3.3。

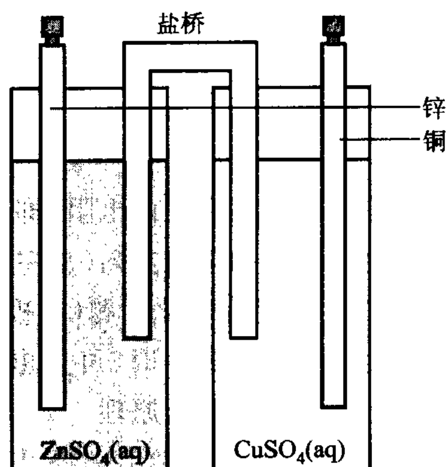


图 22.3.1　Zn－Cu 电池

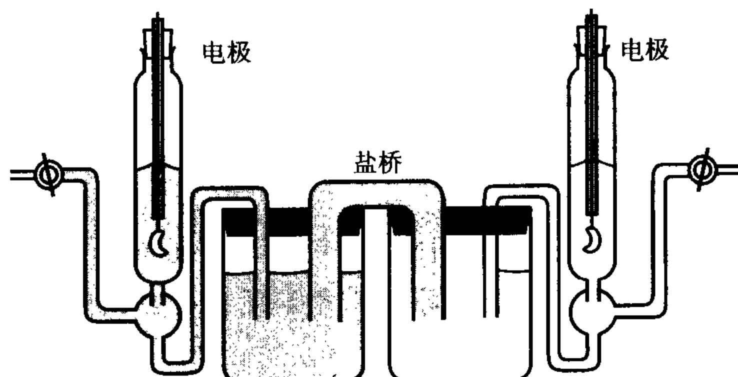


图 22.3.2　浓差电池

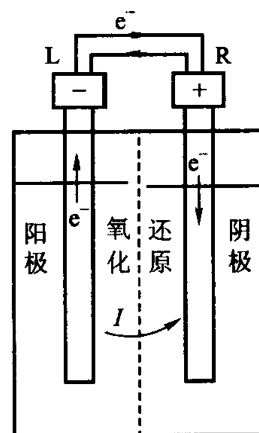
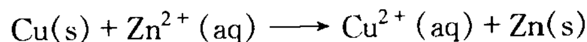


图 22.3.3　化学电源时，电子流动方向及电流方向

当外接电压大于电动势，则该电池的反应与上述相反，右电极发生氧化反应，左电极发生还原反应，总电池反应为



$$\mathrm{Cu(s)} + \mathrm{Zn^{2+}(aq)} \longrightarrow \mathrm{Cu^{2+}(aq)} + \mathrm{Zn(s)}$$

该电池表现为电解电池，环境对体系作功，电能转变为化学能。

在这里，电池的端电压与电池电动势是有不同意义的，以电池Ⅰ为例，电池之端电压 V 为

$$V = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}$$
$$= (\varphi_{Cu} - \varphi_{CuSO_4}) + (\varphi_{CuSO_4} - \varphi_{ZnSO_4}) + (\varphi_{ZnSO_4} - \varphi_{Zn}) + IR_{内}$$

如液接电势被消除，即 $\varphi_{CuSO_4} - \varphi_{ZnSO_4} \approx 0$，则

$$V = (\varphi_{Cu} - \varphi_{CuSO_4}) - (\varphi_{Zn} - \varphi_{ZnSO_4}) + IR_{内}$$
$$= \varphi_R - \varphi_L + IR_{内}$$

电池内部总是存在内电阻，即 $R_{内} \neq 0$，因此，当 $I \neq 0$ 时，$R_{内}$ 产生的电位降方向与电池内部的电流方向（自左向右）一致，此时 $V < \varphi_R - \varphi_L = E$。值得指出的是，当 $I \neq 0$，尚有极化问题（电极过程动力学中讨论），还能引起开路电压的变化。因此，只有在 $I \to 0$ 时，可逆电池的电动势才与电极两端的电位降一致，这是对消法测量电动势的原理。

由此不难看出，电池电动势具有明确的理论意义，是可通过热力学数据计算的热力学量。

至此，可以得出可逆电池应具备的条件为：

(1) 电池反应必须是可逆的。

(2) 发生的电化学过程必须是可逆的。

例如，$I \to 0$，不存在不可逆的扩散过程，溶液中离子浓度不能太低，电极界面上发生的氧化还原反应速率很快等。

可逆电池理所应当由可逆电极构成，可逆电极大致有以下几种：

作为第一类电极（只有一个相界面）的有：

(1) 金属电极，如 $Cu|CuSO_4$，$Zn|ZnSO_4$；

(2) 汞齐电极，金属溶解于汞中，如 $Na(Hg)|Na^+$；

(3) 氧化还原电极，特指氧化还原对存在于同一相（电解质）中，如 $Pt|Fe^{3+}, Fe^{2+}$；

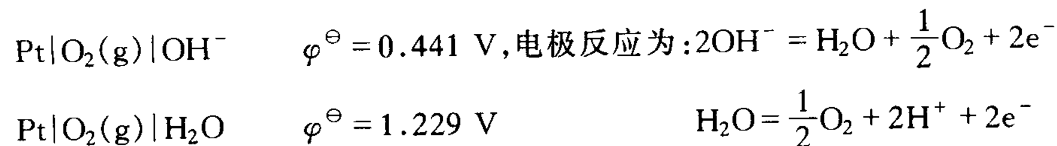
(4) 气体电极，如 $Pt|H_2(p)|H^+$，$Pt|Cl_2(g,p)|Cl^-$；

作为第二类电极（含有二个相界面）有：

(5) 难溶盐电极，例如，$Ag|AgCl(s)|Cl^-(aq)$，$Hg|Hg_2Cl_2(s)|Cl^-(aq)$，$Pb|PbSO_4(s)|SO_4^{2-}(aq)$……

(6) 膜电极，如玻璃电极、生物膜电极。

应掌握可逆电极的种类，应用于电池的设计，还需注意电极反应与电解质溶液之性质有关。如



$Pt|O_2(g)|OH^-$　　$\varphi^{\ominus} = 0.441\ V$，电极反应为：$2OH^- = H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$

$Pt|O_2(g)|H_2O$　　$\varphi^{\ominus} = 1.229\ V$　　$H_2O = \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$

§22.4 对消法测电动势

单个电极的电极电势不能直接测量，但电池的电动势可设计装置进行测定。

电池电动势不能用伏特计测量，因为不符合可逆电池的要求。Poggendorff 设计了对消法测量电动势的装置，如图 22.4.1。工作电路为 ACBRA，由工作电池 E_W、可变电阻 R、电位差计、滑线 AB 组成，其作用是在滑线 AB 上产生一定的电位降（由标准电池 E_{SC}来标定）以对消待测电池 X 的电势，使外电路上几乎没有电流通过（检流计 G 测不出电流），相当于外阻 R 为无限大。

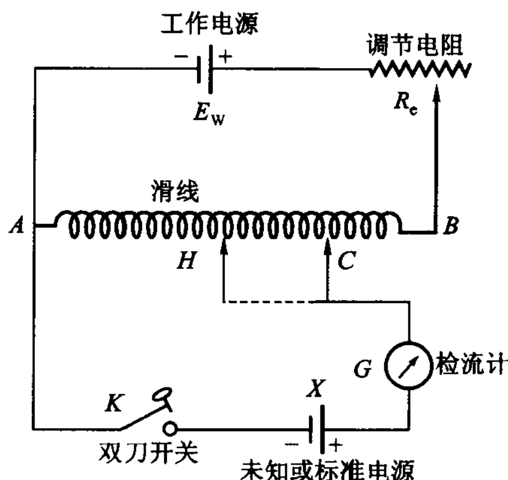


图 22.4.1 对消法测电动势的示意图

该装置的测量回路为 $AKGHA$，G 为高灵敏度检流计，当测量回路中有 $10^{-4}\sim10^{-5}$A 的电流通过时，检流计 G 指针偏离零点，测量时滑动接触点 C，往复寻找检流计 G 中刚好无电流通过时的对消位置如 H，则 AH 的电位降就是待测电池 X 的电动势 E_X。

根据欧姆定律，$E=(R_e+R_i)I$，R_i 为电池内阻，R_e 为外阻。外电路 $V=R_eI$，则

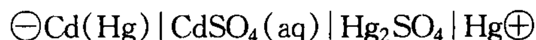
$$\frac{V}{E}=\frac{R_e}{R_e+R_i}$$

由于 $R_e \gg R_i$，所以 $V=E$。

采用已知 E_{SC}的标准电池 SC 来标定滑线 AB 上的电位降，设 E_{SC}时为 V_{SC}，当未知电池的电动势为 E_x，在滑线上的电位降为 V_{AH}，则

$$E_x=E_{SC}\frac{V_{AH}}{V_{AC}}$$

测量中所用 Weston 标准电池为镉汞电池，其电池表达式为

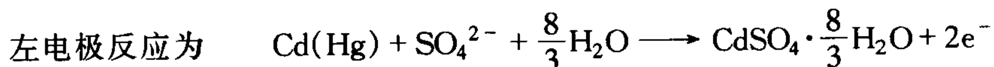


$$\ominus Cd(Hg)\,|\,CdSO_4(aq)\,|\,Hg_2SO_4\,|\,Hg\oplus$$

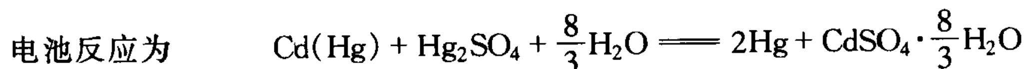
$CdSO_4$ 溶液为 $CdSO_4\cdot\frac{8}{3}H_2O$ 的饱和水溶液，

右电极反应为 

$$Hg_2SO_4 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + SO_4{}^{2-}$$

左电极反应为 

$$Cd(Hg) + SO_4{}^{2-} + \frac{8}{3}H_2O \longrightarrow CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O + 2e^-$$

电池反应为 

$$Cd(Hg) + Hg_2SO_4 + \frac{8}{3}H_2O = 2Hg + CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$$

$$E_{Cd-Hg} = 1.01845V(293.15K), 1.01832V(298.15K)$$

可见标准电池的电动势温度系数很小，非常稳定。

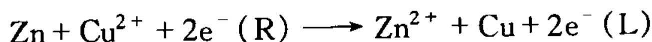
§22.5 Nernst 公式

对于一个电池，如



$$Zn(s)|ZnSO_4(aq) \wr CuSO_4(aq)|Cu(s)$$

其中 $\wr$ 为多孔隔板，SO_4^{2-} 可自由通过，即不考虑液接电势 ε_J，电化学反应为



$$Zn + Cu^{2+} + 2e^-(R) \longrightarrow Zn^{2+} + Cu + 2e^-(L)$$

简写为 

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

根据化学反应平衡等温式：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln\Pi a_i^{\nu_i} \quad 及 \quad \Delta_r G_m = -nFE$$

可得

$$-nFE = -nFE^\ominus + RT\ln\frac{a_{Cu}a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}a_{Zn}}$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Cu}a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}a_{Zn}}$$

对于普遍的电化学反应

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF}\ln\Pi a_B{}^{\nu_B} \tag{22.5.1}$$

式中 E 为电动势，$E^\ominus$ 为标准电动势，是电化学反应中各组分均处于标准态时之电动势，式(22.5.1)即 Nernst 公式。

Nernst 公式是可逆电池热力学中的基本方程，用途很广，如计算电池电动势、测定标准电动势、活度及各种平衡常数。

例 电池 $Zn|ZnCl_2(aq, m)|AgCl(s)|Ag$ 在 298 K 时，测得电动势数据如下：

$m/10^{-3}m^\ominus$	0.772	1.253	1.453	3.112	6.022
E/V	1.2475	1.2289	1.2235	1.1953	1.1742

请求该电池的标准电动势 $E^{\ominus}$。

解　根据实验数据作图外推是求 $E^{\ominus}$ 的方法之一，该电池反应为



$$\mathrm{Zn(s)} + 2\mathrm{AgCl(s)} \longrightarrow 2\mathrm{Ag(s)} + \mathrm{ZnCl_2}(m, \mathrm{aq}),\ n = 2$$

写出 Nernst 公式：

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln a(\mathrm{Zn^{2+}})a^2(\mathrm{Cl^-}) \tag{1}$$

$$\begin{aligned} a(\mathrm{Zn^{2+}})a^2(\mathrm{Cl^-}) &= \gamma_{\pm}^3 m(\mathrm{Zn^{2+}})m^2(\mathrm{Cl^-})/m^{\ominus 3} \\ &= 4\gamma_{\pm}^3 m^3/m^{\ominus 3} \end{aligned} \tag{2}$$

代入(1)式，并对 $\gamma_{\pm}$ 应用 D－H 极限公式：

$$E = E^{\ominus} - \frac{3RT}{2F}\ln(m/m^{\ominus}) - \frac{RT}{2F}\ln 4 - \frac{3RT}{2F}\ln\gamma_{\pm}$$

$$E + 0.03854\ln(m/m^{\ominus}) + 0.0178 = E^{\ominus} + 0.1567\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3}$$

将(3)式简化为直线方程，等号左方为实验可测定的物理量 E'，

$$E' = E^{\ominus} + c(m/m^{\ominus})^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

并将实验数据进行转化

$[m/(10^{-3}m^{\ominus})]^{\frac{1}{2}}$	0.879	1.119	1.205	1.764	2.454
E'/V	0.9891	0.9892	0.9895	0.9906	0.9950

作 $E' - (m/m^{\ominus})^{\frac{1}{2}}$ 图，外推至 $m = 0$ 处，即得 $E^{\ominus} = 0.9886$ V(表值为 0.9852 V)。

§22.6　E 与 $\Delta_r H_m$、$\Delta_r S_m$、$\Delta_r G_m$

根据式(22.2.6)，$\Delta_r G_m = -nFE$，$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S_m$ 及 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$，可得

$$\Delta_r S_m = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{22.6.1}$$

$$\Delta_r H_m = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{22.6.2}$$

式(22.2.6)、式(22.6.1)和式(22.6.2)是电化学热力学的重要公式，$\Delta_r G_m$ 是与

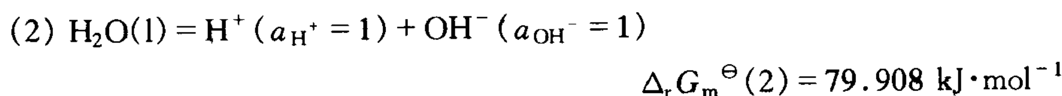
可逆电池作为化学电源时对外作的最大有用功相联系，$T\Delta_r S_m = Q_R$ 是电池在可逆过程时的热效应，因而 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r H_m$、$\Delta_r S_m$ 以另一种信息 E 及 $(\partial E/\partial T)_p$ 表达。可逆电池热力学根本上仍是过去所介绍的平衡态热力学，由此可以解决一系列化学平衡、相平衡问题，如平衡常数 K_a、$K_{sp}\cdots$，及热力学函数 $\Delta_f G_m$ 等的测定。

特别应指出的，由于电化学测量精度很高，通过电化学方法解决热力学的问题是一个精确而又易于实现的办法。

例　已知 298 K 时，下列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值为：

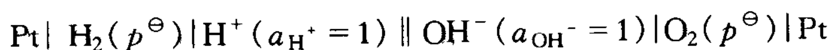


$$(1)\ H_2(p^\ominus)+\frac{1}{2}O_2(p^\ominus)=H_2O(l) \qquad \Delta_r G_m^\ominus(1)=-237.191\ kJ\cdot mol^{-1}$$



$$(2)\ H_2O(l)=H^+(a_{H^+}=1)+OH^-(a_{OH^-}=1) \qquad \Delta_r G_m{}^\ominus(2)=79.908\ kJ\cdot mol^{-1}$$

计算下列电池的 $E^\ominus$。



$$Pt|\ H_2(p^\ominus)|H^+(a_{H^+}=1)\parallel OH^-(a_{OH^-}=1)|O_2(p^\ominus)|Pt$$

解　求 $E^\ominus$ 即要求电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$。由电极反应可写出电池反应为



$$H_2(p^\ominus)+\frac{1}{2}O_2(p^\ominus)+H_2O(l)\longrightarrow H^+(a_{H^+}=1)+OH^-(a_{OH^-}=1)$$

该电池反应为反应(1)+2×(2)，根据 Γecc 定律，

$$\Delta_r G_m^\ominus=\Delta_r G_{m,1}^\ominus+2\times\Delta_r G_m^\ominus=-77.375\ kJ\cdot mol^{-1}$$

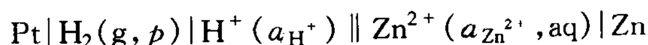
$$E^\ominus=\frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{2F}=0.401\ V$$

§22.7　平衡电极电势与氢标

电池是由电极组成，如果能获得电极电势的数据，就可求得电池的电动势。然而，单个电极电势的绝对值不能直接测量，为此必须寻求解决电极电势的测定办法。

一、平衡电极电势的 Nernst 公式

设计如下电池 A



$$Pt|H_2(g,p)|H^+(a_{H^+})\parallel Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}},aq)|Zn$$

电池反应为　　$Zn^{2+}+H_2 \xlongequal{\quad} Zn+2H^+$

Nernst 公式为　　$$E=E^\ominus-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn}a_{H^+}^2}{a_{Zn^{2+}}(f_{H_2}/p^\ominus)} \qquad (22.7.1)$$

因 $E=\varphi(Zn^{2+}|Zn)-\varphi(H^+|H_2)$，式(22.7.1)可写作

$$\varphi(Zn^{2+}|Zn)-\varphi(H^+|H_2)=\varphi^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)-\varphi^{\ominus}(H^+|H_2)-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn}a_{H^+}^2}{a_{Zn^{2+}}(f_{H_2}/p^{\ominus})}$$

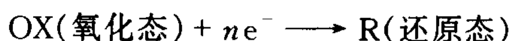
$$=\left[\varphi^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn}}{a_{Zn^{2+}}}\right]-\left[\varphi^{\ominus}(H^+|H_2)-\frac{RT}{2F}\ln\frac{(f_{H_2}/p^{\ominus})}{a_{H^+}^2}\right]$$

可得

$$\varphi(Zn^{2+}|Zn)=\varphi^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn}}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$\varphi(H^+|H_2)=\varphi^{\ominus}(H^+|H_2)-\frac{RT}{2F}\ln\frac{(f_{H_2}/p^{\ominus})}{a_{H^+}^2}$$

根据相同的方法，对于任一可逆电极反应：



$$\text{OX(氧化态)}+ne^-\longrightarrow\text{R(还原态)}$$

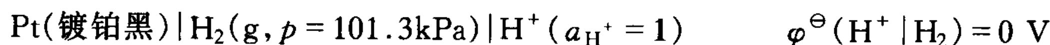
平衡电极电势的通式应为

$$\varphi=\varphi^{\ominus}-\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_R}{a_{OX}} \qquad (22.7.2)$$

式(22.7.2)即平衡电极电势的 Nernst 公式，形式上与电池电动势的 Nernst 公式相类似，因此，电池的电动势就成为构成电池的两个平衡电极电势的差值。

二、标准氢电极

正如前述，单个电极电势的绝对值至今还不能直接测量，但电池电动势是可精确测量的。幸好，我们在应用时所需要的是电位差，不是电极电势的绝对值。因此，只要统一标准，以某个电极电势选作为零，这种统一零点的相对电极电势就可求得，解决这一问题的办法是以标准氢电极的平衡电极电势为零，即



$$\text{Pt(镀铂黑)}|H_2(g,p=101.3\text{kPa})|H^+(a_{H^+}=1) \qquad \varphi^{\ominus}(H^+|H_2)=0\ \text{V}$$

于是任何电极与标准氢电极组成电池，所测的电池电动势即是该电极的平衡电极电势。本质上说，相对电极电势仍是含有标准氢电极的特殊电池电动势。

$$E=\varphi_X-\varphi^{\ominus}(H^+|H_2)=\varphi_X$$

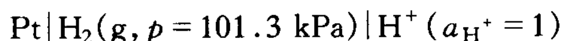
如本节的电池 A：$E_A=\varphi(Zn^{2+}|Zn)-\varphi^{\ominus}(H^+|H_2)=\varphi(Zn^{2+}|Zn)$

这种规定与在热力学中的规定是完全一致的。

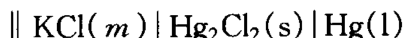
三、参比电极

标准氢电极制作困难，实验室往往用易于制作、其电极电势稳定的甘汞电极

(SCE)作为参比电极进行测量(见图 22.7.1)。



$$\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2}(\mathrm{g}, p=101.3\ \mathrm{kPa})|\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}=1)$$



$$\|\ \mathrm{KCl}(m)|\mathrm{Hg_2Cl_2}(\mathrm{s})|\mathrm{Hg}(\mathrm{l})$$

$$E_{\mathrm{SCE}} = \varphi_{\mathrm{SCE}} - \varphi^{\ominus}(\mathrm{H^+}|\mathrm{H_2}) = \varphi_{\mathrm{SCE}}$$

待测电极与甘汞电极组成电池，测得的电动势 E_x 应校正到以标准氢电极测量时之电动势，即

$$E_x^{\mathrm{SCE}} = \varphi_x - \varphi_{\mathrm{SCE}}, \varphi_x = E_x^{\mathrm{SCE}} + \varphi_{\mathrm{SCE}} \qquad (22.7.3)$$

常用的甘汞电极有三种，KCl 之饱和溶液、$c(\mathrm{KCl}) = 1\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$ 及 $c(\mathrm{KCl}) = 0.1\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$，其电极电势是不同的。

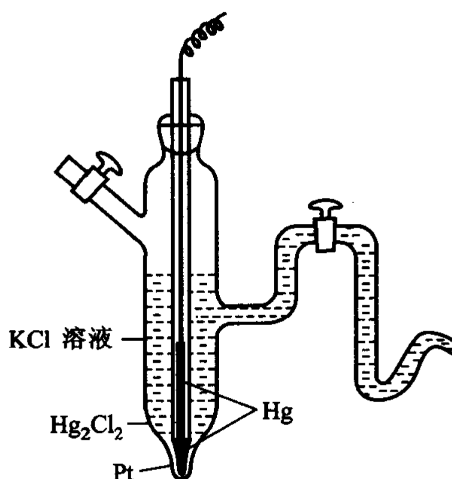


图 22.7.1　甘汞电极的构造简图

$c(\mathrm{KCl}) / \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$	φ_{SCE}/V(298K)
~4(饱和 KCl 溶液)	0.2412
1	0.2801
0.1	0.3337

§22.8　标准电极电势表

298.15 K 时，以水为溶剂的一些常用电极的标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$ 已列为标准电极电势表(见表 22.8.1)

表 22.8.1　298K 时，标准电极电势及其温度系数

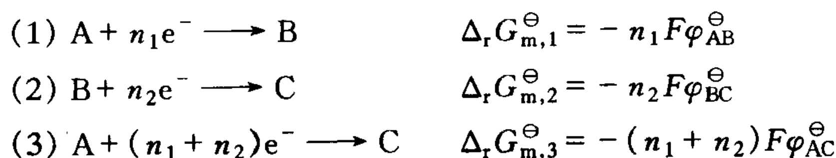
电极	电极反应	$\varphi^{\ominus}$/V	$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p \times 10^3/\mathrm{V \cdot K^{-1}}$
$\mathrm{F^-}|\mathrm{F_2},\mathrm{Pt}$	$\mathrm{F_2} + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow 2\mathrm{F^-}$	2.87	−1.830
$\mathrm{H_2O_2},\mathrm{H_2O}|\mathrm{Pt}$	$\mathrm{H_2O_2} + 2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow 2\mathrm{H_2O}$	1.774	
$\mathrm{Au^+}|\mathrm{Au}$	$\mathrm{Au^+} + \mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Au}$	1.691	
$\mathrm{MnO_4^-},\mathrm{Mn^{2+}}|\mathrm{Pt}$	$\mathrm{MnO_4^-} + 8\mathrm{H^+} + 5\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Mn^{2+}} + 4\mathrm{H_2O}$	1.507	
$\mathrm{Cl^-}|\mathrm{Cl_2},\mathrm{Pt}$	$\mathrm{Cl_2} + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow 2\mathrm{Cl^-}$	1.3595	−1.260
$\mathrm{Cr^{3+}Cr_2O_7^{2-}},\mathrm{H^+}|\mathrm{Pt}$	$\mathrm{Cr_2O_7^{2-}} + 14\mathrm{H^+} + 6\mathrm{e^-} \longrightarrow 2\mathrm{Cr^{3+}} + 7\mathrm{H_2O}$	1.33	−1.263
$\mathrm{Mn^{2+}},\mathrm{H^+}|\mathrm{MnO_2},\mathrm{Pt}$	$\mathrm{MnO_2} + 4\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Mn^{2+}} + 2\mathrm{H_2O}$	1.23	−0.661
$\mathrm{H^+}|\mathrm{O_2},\mathrm{Pt}$	$\mathrm{O_2} + 4\mathrm{H^+} + 4\mathrm{e^-} \longrightarrow 2\mathrm{H_2O}$	1.23	−0.661
$\mathrm{Pt^{2+}}|\mathrm{Pt}$	$\mathrm{Pt^{2+}} + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Pt}$	1.20	

续表

电极	电极反应	$\varphi^{\ominus}$/V	$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_p \times 10^3$/V·K^{-1}
$Br^-, Br_2 \mid Pt$	$Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$	1.0652	−0.629
$Hg^{2+} \mid Hg$	$Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg$	0.854	
$Ag^+ \mid Ag$	$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	0.7991	1.000
$Hg_2{}^{2+} \mid Hg$	$Hg_2{}^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Hg$	0.788	
$Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt$	$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$	0.771	1.188
$O_2 \mid H^+, H_2O_2 \mid Pt$	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$	0.682	
$I^- \mid I_2, Pt$	$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$	0.5355	−0.148
$Cu^{2+} \mid Cu$	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	0.337	0.008
$Cl^- \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Hg + 2Cl^-$	0.2680	
$Cl^- \mid AgCl, Ag$	$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Cl^- + Ag$	0.2224	
$Cu^{2+}, Cu^+ \mid Pt$	$Cu^{2+} + e^- \longrightarrow Cu^+$	0.153	0.073
$Sn^{4+}, Sn^{2+} \mid Pt$	$Sn^{4+} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}$	0.15	
$H^+ \mid H_2, Pt$	$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	0.00(定义)	
$Pb^{2+} \mid Pb$	$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	−0.126	−0.451
$Sn^{2+} \mid Sn$	$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$	−0.136	−0.282
$Ni^{2+} \mid Ni$	$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$	−0.250	0.06
$Co^{2+} \mid Co$	$Co^{2+} + 2e^- \longrightarrow Co$	−0.277	0.06
$Fe^{2+} \mid Fe$	$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	−0.4402	0.052
$Cr^{3+} \mid Cr$	$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	−0.744	0.468
$Zn^{2+} \mid Zn$	$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	−0.7628	0.091
$Al^{3+} \mid Al$	$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	−1.662	0.504
$Mg^{2+} \mid Mg$	$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	−2.363	0.103
$Na^+ \mid Na$	$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	−2.7142	−0.772
$Ca^{2+} \mid Ca$	$Ca^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ca$	−2.866	−0.175
$K^+ \mid K$	$K^+ + e^- \longrightarrow K$	−2.925	−1.086
$Li^+ \mid Li$	$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	−3.045	−0.534

该表中的标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$是将待测电极为右电极(发生还原反应)与标准氢电极(左电极)所组成的电池的标准电动势,常称为还原电极电势表。反之,当待测电极置于左电极(发生氧化反应)时,则为氧化电极电势表,显然两者差一负号。1953 年,IUPAC 斯德哥尔摩会议确定:承认电极的氧化反应与还原反应的电极电势可以有不同的正负号,但电极电势必须是指还原电势。

应该指出,表中之电极电势有的是直接实验测量的,有的是通过相关电极电势计算而得的,如 $\varphi^{\ominus}(Fe^{2+} \mid Fe)$可通过 $\varphi^{\ominus}(Fe^{3+} \mid Fe)$和 $\varphi^{\ominus}(Pt \mid Fe^{3+}, Fe^{2+})$计算得到,其计算方法为



$$(1)\ A + n_1e^- \longrightarrow B \qquad \Delta_rG^{\ominus}_{m,1} = -n_1F\varphi^{\ominus}_{AB}$$

$$(2)\ B + n_2e^- \longrightarrow C \qquad \Delta_rG^{\ominus}_{m,2} = -n_2F\varphi^{\ominus}_{BC}$$

$$(3)\ A + (n_1 + n_2)e^- \longrightarrow C \qquad \Delta_rG^{\ominus}_{m,3} = -(n_1 + n_2)F\varphi^{\ominus}_{AC}$$

由于 $\Delta_r G^{\ominus}_{m,3} = \Delta_r G^{\ominus}_{m,1} + \Delta_r G^{\ominus}_{m,2}$，可得

$$\varphi^{\ominus}_{AC} = \frac{n_1 \varphi^{\ominus}_{AB} + n_2 \varphi^{\ominus}_{BC}}{n_1 + n_2}$$

标准电极电势表是十分有用的，如任意两个电极组成电池时，两电极在表中越远，则其电池标准电动势越大；电极平衡电势还能起到判断氧化还原对的氧化还原能力的作用；电极电势越正，氧化还原对的氧化态有较强的氧化能力，电极电势越负，氧化还原对中的还原态有较强的还原能力。

然而，标准电极电势表仍是一个静态的表，只能提供标准状态下的电极电势，实际上的电池并不一定处于标准态下，为了解决实际问题，常常作 $\varphi - \lg a$ 图（图 22.8.1）。根据 Nernst 公式，

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_R}{a_{OX}}$$

当 $T = 298$ K，固定还原态或氧化态之活度 a_R（或 a_{OX}），则

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{0.05916}{n}\lg a_R + \frac{0.05916}{n}(\lg a_{OX})$$

这是一个直线方程，截距为 $\varphi^{\ominus}$，斜率为 $0.05916/n$，这里的 n 即是氧化态的离子价，显然离子价相同的 $\varphi - \lg a_{OX}$ 图是平行线，正离子时斜率小于 0，负离子时斜率大于 0。

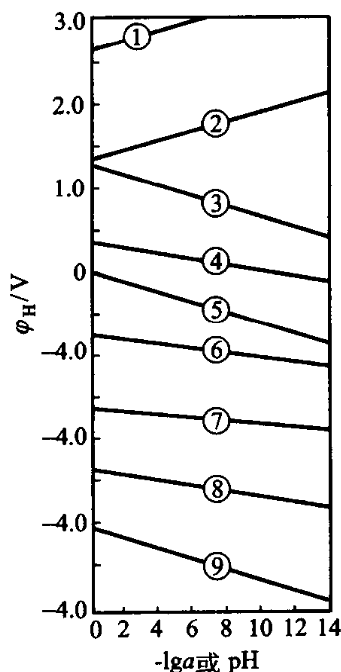


图 22.8.1 $\varphi - \lg a$ 图
① $Pt|F_2(p^{\ominus}), F^-$；
② $Pt|Cl_2(p^{\ominus}), Cl$；
③ $Pt|O_2(p^{\ominus}), H^+$；
④ $Cu^{2+}|Cu$；
⑤ $Pt|H_2(p^{\ominus}), H^+$；
⑥ $Zn^{2+}|Zn$；
⑦ $Al^{3+}|Al$；
⑧ $Mg^{2+}|Mg$；
⑨ $Li^+|Li$

由 $\varphi - \lg a$ 图，(1) 可以直接估算非标准状态时化学电源的电动势或电解电池的理论分解电压。(2) 判断电池反应的方向。(3) 当两线相交，交点时 $E = 0$，即 $\Delta_r G_m = 0$，此时达到化学平衡，根据 $\Delta_r G^{\ominus}_m = -RT\ln K^{\ominus}_a$，即可估算平衡常数。根据相同的原理，还有一种 φ - pH 图，将在金属腐蚀部分介绍。

§22.9 液接电势和浓差电势

当电池中两个电解质溶液因组成不同或有浓度差别，因为正、负离子的迁移

速率不同，可在液体接界处产生电位差，这就是液接电势(Liquid junction potential)，现分无电流和有电流两种情况予以讨论。

以图22.9.1(a)来看，无电流通过时，由于离子由浓度高的相向浓度低的相迁移，而迁移速率 $v_{H^+} > v_{Cl^-}$，形成双电层，$\varphi^{\mathrm{I}} > \varphi^{\mathrm{II}}$，阻止 H^+ 向Ⅰ相迁移，并加速 Cl^- 的迁移，以致最后达成平衡，产生稳定的液接电势，这里又一次说明，有界面存在就有电位差。

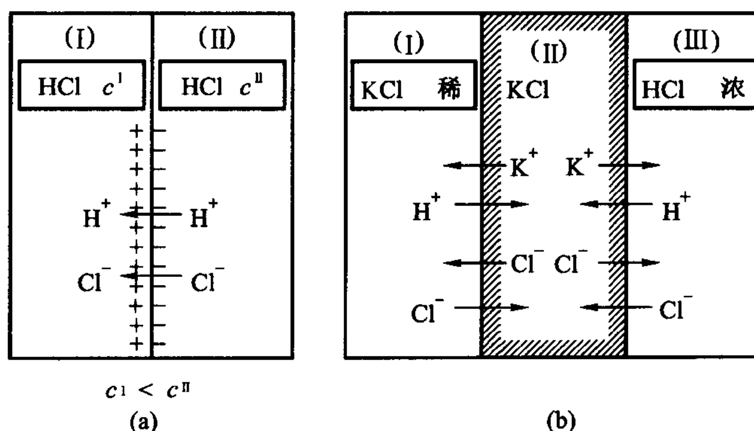
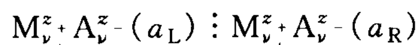


图22.9.1 液接电势的形成及其“消除”示意图

(a) $\varphi^{\mathrm{I}}-\varphi^{\mathrm{II}}>0$; (b) $\varphi^{\mathrm{I}}-\varphi^{\mathrm{II}}=0, \varphi^{\mathrm{III}}-\varphi^{\mathrm{II}}=0$

当有电流通过时，设Ⅰ相侧为负极，Ⅱ相侧为正极，则正离子 H^+ 向负极迁移，Cl^- 向正极迁移，由于在一定电场强度下离子淌度或离子迁移数不同，$U_+ > U_-$，$t_+ > t_-$，也能形成双电层并达到稳态，在界面处产生电位差。

液接电势公式推导如下。设有不同浓度的两溶液相互接触，如



$$M_{\nu_+}^{z_+}A_{\nu_-}^{z_-}(a_L) \vdots M_{\nu_+}^{z_+}A_{\nu_-}^{z_-}(a_R)$$

建立电化学平衡后，经由可逆过程，从电池内部由左向右有 $1F$ 电量通过，i 种离子所承担的部分为 $t_iF/|z_i|$，根据

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_iF\varphi_i = \mu_i^{\ominus} + RT\ln a_i + z_iF\varphi_i$$

$$\mathrm{d}\tilde{\mu}_i = RT\mathrm{d}\ln a_i + z_iF\mathrm{d}\varphi_i$$

电化学平衡条件为 $\sum \nu_i\mu_i = 0$，即 $\sum \frac{t_i}{|z_i|}\mathrm{d}\tilde{\mu}_i = 0$，则

$$-\sum \frac{t_i}{|z_i|}RT\mathrm{d}\ln a_i = \sum \frac{t_i}{|z_i|}z_iF\mathrm{d}\varphi_i$$

$$-\frac{RT}{F}\left\{\frac{t_+}{z_+}\mathrm{d}\ln a_+ + \frac{t_-}{|z_-|}\mathrm{d}\ln a_-\right\} = t_+\mathrm{d}\varphi_+ - t_-\mathrm{d}\varphi_- = \mathrm{d}E_J$$

$$E_J = -\frac{RT}{F}\left\{\int_{a_+(L)}^{a_+(R)} \frac{t_+}{z_+}\mathrm{d}\ln a_+ + \int_{a_-(R)}^{a_-(L)} \frac{t_-}{|z_-|}\mathrm{d}\ln a_-\right\}$$

令 t_+、t_- 在 a_R、a_L 时为一常数(精确说是 a_i 的函数),则

$$E_J = \frac{RT}{F}\left\{\frac{t_+}{z_+}\ln\frac{a_+(L)}{a_+(R)} - \frac{t_-}{|z_-|}\ln\frac{a_-(L)}{a_-(R)}\right\} \qquad (22.9.1)$$

对于对称电解质,$z_+ = |z_-|$,若取平均离子迁移数,则

$$E_J = \frac{RT}{F}\cdot\frac{1}{z_+}\left\{t_+\ln\frac{a_+(L)}{a_+(R)} - t_-\ln\frac{a_-(L)}{a_-(R)}\right\}$$

$$= \frac{RT}{z_+F}(t_+ - t_-)\ln\frac{a_+(L)}{a_+(R)}$$

$$E_J = (2t_+ - 1)\frac{RT}{z_+F}\ln\frac{a_+(L)}{a_+(R)} \quad (\text{对称电解质}) \qquad (22.9.2)$$

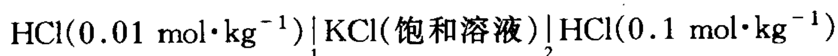
今取

$$m_L(\mathrm{HCl}) = 0.01\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}} \qquad \gamma_\pm = 0.904$$

$$m_R(\mathrm{HCl}) = 0.1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}} \qquad \gamma_\pm = 0.796$$

且 $t_+ = 0.826$,298 K 时,则 $E_J = -36$ mV,这是一个不容忽视的电位差。

关于液接电势的消除,一般选用正、负离子迁移数相近的电解质制作的盐桥,如饱和 KCl 溶液(浓度约为 4 $\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$),$t_{K^+} = 0.49$,$t_{Cl^-} = 0.51$,$\gamma_\pm = 0.4999$,加盐桥后,原来的一个接界变成为二个接界(见图 22.9.1(b))。



$$\mathrm{HCl}(0.01\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}})\underset{1}{|}\mathrm{KCl}(\text{饱和溶液})\underset{2}{|}\mathrm{HCl}(0.1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}})$$

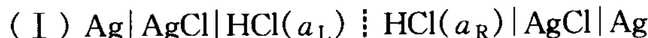
$$E_J = E_{J1} + E_{J2} = 1.12\ \mathrm{mV} \ll 36\ \mathrm{mV}$$

即加盐桥后,液接电势基本上消除了,但未彻底消除。

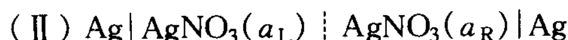
由上不难得到,盐桥的选择原则为,(1) 正负离子的迁移数差别尽可能小,(2) 盐桥中电解质的浓度应尽量大。饱和 KCl 溶液符合以上条件,当体系中有与 Cl^- 生成沉淀的组分如 Ag^+,则可用 KNO_3($t_+ = 0.490$),NH_4NO_3($t_+ = 0.509$)制作盐桥。

两个电极组成相同,但电解质溶液的浓度不同或气体之压力不同构成的电池统称为浓差电池,分为有液接与无液接的浓差电池。

有液接的浓差电池,如

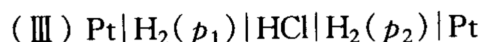


(Ⅰ) $\mathrm{Ag}|\mathrm{AgCl}|\mathrm{HCl}(a_L)\,\vdots\,\mathrm{HCl}(a_R)|\mathrm{AgCl}|\mathrm{Ag}$

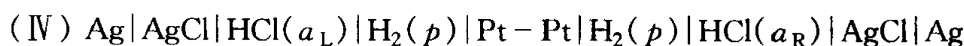


(Ⅱ) $\mathrm{Ag}|\mathrm{AgNO_3}(a_L)\,\vdots\,\mathrm{AgNO_3}(a_R)|\mathrm{Ag}$

无液接的浓差电池,如



(Ⅲ) $\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2}(p_1)|\mathrm{HCl}|\mathrm{H_2}(p_2)|\mathrm{Pt}$



(Ⅳ) $Ag|AgCl|HCl(a_L)|H_2(p)|Pt-Pt|H_2(p)|HCl(a_R)|AgCl|Ag$

对于无液接的浓差电池，由于 $\varphi^{\ominus}$ 相同，其电动势的计算很简单，如用盐桥消除了液接电势的电池Ⅰ、Ⅱ，只要写出电池反应后，应用 Nernst 公式，即得

$$E_{CD,I} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_R(Cl^-)}{a_L(Cl^-)}$$

$$E_{CD,II} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_L(Ag^+)}{a_R(Ag^+)}$$

把电池电动势当成液接电势和浓差电势之和，如电池Ⅱ：

$$E_{II} = E_{CD,II} + E_J = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_+(L)}{a_+(R)} + (2t_+ - 1)\frac{RT}{F}\ln\frac{a_+(L)}{a_+(R)}$$

$$= 2t_-\frac{RT}{F}\ln\frac{a_+(R)}{a_+(L)} \qquad (22.9.3)$$

由式(22.9.3)可知，通过浓差电池电动势的测定可测量离子迁移数。

§22.10 电化学方法测定平衡常数

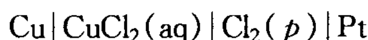
应用电化学方法测定可逆电池的 E、$E^{\ominus}$ 及 $(\partial E/\partial T)_p$，从而求算热力学函数的量变 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r G_m^{\ominus}$、$\Delta_r H_m$、$\Delta_r S_m$ 等。理所当然，可从 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 求算该电池反应之平衡常数 K_a。对于氧化还原反应、弱电解质解离平衡、难溶盐的沉淀平衡，原则上均可求得相应的平衡常数，其中关键的问题是设计电池，使电池反应包括所求的平衡过程，应用 Nernst 公式求出平衡常数，以下分别予以介绍。

一、氧化还原平衡常数

氧化还原反应有电子得失。设计电池时，找出二个氧化还原对所对应的电极组成电池。达到平衡时，$E=0$，即可应用标准电极电势求平衡常数。

例 1 试求 298 K 时，反应 $Cu(s) + Cl_2(p) \xlongequal{} CuCl_2(aq)$ 之平衡常数。

解 根据氧化还原对 $Cu|Cu^{2+}$、$Cl_2|Cl^-$ 设计如下电池：



$$Cu|CuCl_2(aq)|Cl_2(p)|Pt$$

所设计电池的电池反应就是题中的反应，根据 Nernst 公式及 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln K_a$，可得

$$\lg K_a = \frac{nF}{RT}(\varphi_R^{\ominus} - \varphi_L^{\ominus}) = \frac{2}{0.059\ 15}(1.359\ 5 - 0.337) = 34.57$$

$$K_a = 3.74\times 10^{34}$$

二、难溶盐沉淀平衡常数

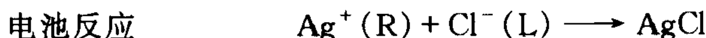
设计电池时，一定有难溶盐电极。

例 2 请求 298 K 时难溶盐 AgCl 沉淀平衡常数 $K_{sp}(AgCl)$。

解 设计电池：



$$Ag|AgCl|Cl^-(\text{如 KCl 水溶液})\|AgNO_3|Ag$$



电池反应 $Ag^+(R)+Cl^-(L)\longrightarrow AgCl$

应用 Nernst 公式 $E=E^{\ominus}+\frac{RT}{F}\ln[a_{Ag^+(R)}\cdot a_{Cl^-(L)}]$

请注意，$a_{Ag^+(R)}\cdot a_{Cl^-(L)}\neq K_{sp}$，只有当 $E=0$ 时，$a_{Ag^+(R)}=a_{Ag^+(L)}$，于是

$$\ln K_{sp}=-\frac{F}{RT}E^{\ominus}=\frac{F}{RT}(\varphi_L^{\ominus}-\varphi_R^{\ominus})$$

$$K_{sp}=1.779\times10^{-10}$$

讨论：

(1) Ag|AgCl|Cl⁻ 电极可以看成二个电极，即 Ag|AgCl|Cl⁻ 及 Ag|Ag⁺，只是 Ag|Ag⁺ 中之 [Ag⁺] 不是任意浓度，而是受沉淀 AgCl 溶解平衡时制约的 $[Ag^+]_e$。

(2) 设计电池达平衡时，$E=0$，因此也可从 $\varphi-\lg a$ 图中二个电极直线之交点查出 a_{Ag^+} 及 a_{Cl^-}，求算 K_{sp}。

(3) 其它难溶盐沉淀平衡常数之求算方法与本题方法相同。

三、弱酸解离平衡常数

以醋酸 HAc 解离平衡为例：



$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

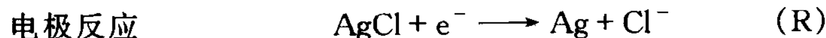
$$K_{HAc}=\frac{a_{H^+}\cdot a_{Ac^-}}{a_{HAc}} \tag{22.10.1}$$

由于存在 H^+，故可设计为以 HAc 水溶液为电解质的氢电极，辅之以 AgCl 难溶盐电极（或其它电极）组成电池：

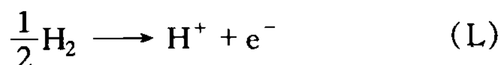


$$Pt|H_2(p^{\ominus})|HAc(m_1),NaAc(m_2),NaCl(m_3)|AgCl|Ag$$

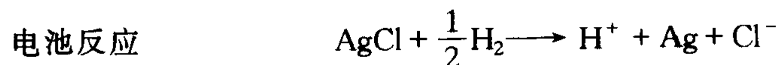
电解液中引入 NaCl 的目的是引入 Cl^-，使与 AgCl 平衡。



电极反应 $AgCl+e^-\longrightarrow Ag+Cl^-$ (R)



$\frac{1}{2}H_2\longrightarrow H^++e^-$ (L)



电池反应 $AgCl+\frac{1}{2}H_2\longrightarrow H^++Ag+Cl^-$

根据 Nernst 公式，

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}a_{Cl^-}}{(f_{H_2}/p^{\ominus})^{1/2}}$$

$$= E^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}a_{Cl^-})$$

将式(22.10.1)代入，

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Cl^-}a_{HAc}K_{HAc}}{a_{Ac^-}}$$

$$= \varphi_R^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\frac{\frac{m_{Cl^-}}{m^{\ominus}}\gamma_{Cl^-}\cdot\frac{m_{HAc}}{m^{\ominus}}\gamma_{HAc}K_{HAc}}{\frac{m_{Ac^-}}{m^{\ominus}}\gamma_{Ac^-}} \quad (\varphi_L^{\ominus}=0)$$

令

$$E' = E - \varphi_R^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\frac{m_{HAc}m_{Cl^-}}{m_{Ac^-}m^{\ominus}}$$

则

$$E' = \frac{RT}{F}\ln\frac{\gamma_{Cl^-}\gamma_{HAc}}{\gamma_{Ac^-}} - \frac{RT}{F}\ln K_{HAc} \tag{22.10.2}$$

一般求解：在 D－H 极限公式适用范围内，同一电解质溶液中，同价离子的活度系数相等，$\gamma_{Cl^-}=\gamma_{Ac^-}$，且分子 HAc 的 $\gamma_{HAc}\approx1$，式(22.10.2)中 $\ln\frac{\gamma_{Cl^-}\gamma_{HAc}}{\gamma_{Ac^-}}\approx0$，于是从实验数据 E，$m_{HAc}\approx m_1$，$m_{Cl^-}=m_3$，$m_{Ac^-}\approx m_2$，即可求得 K_{HAc}。

精确求解：上述解法中有二点需修正，一是 E' 中电解质浓度应为：

$$m_{HAc}=m_1-m_{H^+},\ m_{Ac^-}=m_2+m_{H^+},\ m_{Cl^-}=m_3$$

需要测量不同 m_1、m_2、m_3 的 E 值。

另一点是 γ_{Ac^-}、γ_{Cl^-} 需修正，NaCl、NaAc 加入后，根据 $\lg\gamma_i\propto\sqrt{I}$，使 D－H 公式使用受到限制，只有在 $I\to0$ 时，$\gamma_{Ac^-}=\gamma_{Cl^-}$，为此应作 $E'-I$ 图，外推到 $I=0$ 时之 E'' 值，求 K_{HAc}。

令

$$E'' = \left[\left(E - \varphi_R^{\ominus} + \frac{RT}{F}\lg\frac{m_{HAc}m_{Cl^-}}{m_{Ac^-}m^{\ominus}}\right)\right] \quad (I\to0)$$

则

$$E'' = -\frac{RT}{F}\ln K_{HAc}$$

其它弱碱、弱电解质解离平衡常数可采用此法设计电池，通过测量其不同浓度时之电动势而求得。

§22.11　pH 的测定及离子选择性电极

根据定义 $\mathrm{p}b\equiv-\lg b$，则 $\mathrm{pH}\equiv-\lg a_{H^+}$。然而，单一离子的活度是不能由实

验精确测定的，因为单液电池中存在离子活度系数的确定问题，双液电池则存在液接电势不能彻底消除的问题。

单液电池 A　$Pt|H_2(p^\ominus)|H^+(x), Cl^-|AgCl|Ag$

$$E_A = -\varphi_R^\ominus - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}a_{Cl^-})$$

$$= \varphi_R^\ominus - \frac{2.308\ RT}{F}\lg a_{H^+} - \frac{RT}{F}\ln\frac{c_{Cl^-}}{c^\ominus}\gamma_{Cl^-}$$

$$= \varphi_R^\ominus + \frac{2.303RT}{F}\text{pH} - \frac{RT}{F}\ln\frac{c_{Cl^-}}{c^\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\gamma_{Cl^-} \tag{22.11.1}$$

能否根据 c_{Cl^-} 外推到 $c_{Cl^-}\to 0$，使 $\gamma_{Cl^-}=1$ 呢？不能，因为溶液中仍有其它离子，存在一定的离子强度 I，这是个不确定的因素。

双液电池 B　$Pt|H_2(p^\ominus)|H^+(x)\underset{E_{J,x}}{|}KCl(饱和溶液)|Hg_2Cl_2|Hg$

电池反应为　$H_2(g) + Hg_2Cl_2 \longrightarrow 2H^+(x) + 2Hg + 2Cl^-(KCl, aq)$

$$E_B = E^\ominus + E_{J,x} - \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}(x) - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}(KCl, aq)$$

$$\text{pH}_x = \frac{F(E_B - E^\ominus - E_{J,x})}{2.303RT} + \lg a_{Cl^-}(KCl, aq) \tag{22.11.2}$$

上式中存在两个不确定的因素 $E_{J,x}$ 及 a_{Cl^-}，其中 a_{Cl^-} 与 $a_{H^+}(x)$ 不在同一个溶液中，所以也是不可测量的。

设想有一已被精确测定的标准 pH 溶液，写出与 B 相同的电池 s，则可得

$$\text{pH}_s = \frac{F(E_s - E^\ominus - E_{J,s})}{2.303RT} + \lg a_{Cl^-}(KCl, aq) \tag{22.11.3}$$

将式(22.11.2)减去式(22.11.3)，得到

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{F(E_x - E_s)}{2.303RT} - \frac{F(E_{J,x} - E_{J,s})}{2.303RT} \tag{22.11.4}$$

消除了 a_{Cl^-}，但 $E_{J,x} - E_{J,s}$ 仍存在。

今选用与 pH_x 相近的 pH_s 标准溶液，使 $E_{J,x} - E_{J,s} \approx 0$，则

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{F(E_B - E_s)}{2.303RT} \tag{22.11.5}$$

利用式(22.11.5)可得未知液 x 的有实际意义的 pH 值，但仍不是精确的值，因为 $E_{J,x} - E_{J,s}$ 虽可降到 1～2 mV，对 pH 之影响约为 $\frac{F\cdot 10^{-3}\text{V}}{2.303RT} = \frac{10^{-3}}{0.059} \approx 0.02\text{pH}$ 单位(小数点后第二位)，但这已是至今用 pH 计得到的最好精度了。

表 22.11.1 中列出了一些标准缓冲溶液的 pHs。

表 22.11.1　298 K 下标准缓冲溶液的 pH_s

标准缓冲溶液	pH_s
0.05 $mol \cdot kg^{-1}$ 四草酸钾盐	1.679
298 K 饱和酒石酸氢钾	3.555
0.05 $mol \cdot kg^{-1}$ 邻苯二酸氢钾	4.005
0.025 $mol \cdot kg^{-1}$ ($H_2PO_4 + Na_2HPO_4$)	6.859
0.01 $mol \cdot kg^{-1}$ 硼砂	9.177
298 K 饱和石灰水 ($Ca(OH)_2$)	12.547

式(22.11.5)是实际测量 pH 值的根据，并设计成 pH 计(即将电位差计的刻度盘上伏特数值转换成 pH 的刻度)。

(思考题：根据上述原理，拟定 pH 测定的操作程序。)

目前用来测定 pH 的常用电极有醌氢醌电极、玻璃电极等，用以代替氢电极。

玻璃电极如图 22.11.1，该电极有很薄的玻璃膜，可允许溶液中的 H^+ 透过，而不允许其它离子透过。即 $t_{H^+} = 1$，在玻璃膜两侧形成 H^+ 的平衡。

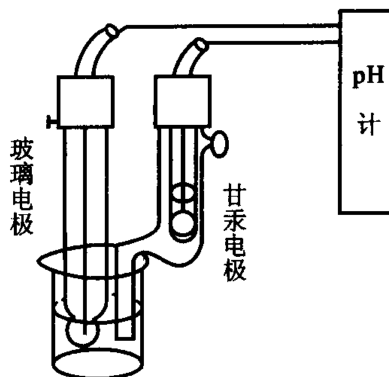


图 22.11.1　玻璃电极和参考电极

电池 C　Ag | AgCl | HCl($a_{H^+} = a_1$) ┆ 玻璃膜 ┆ 溶液 2 ($a_{H^+} = a_x$) | KCl(饱和) | Hg_2Cl_2 | Hg

$$\text{电动势}\quad E_C = \frac{RT}{F}\ln a_1 - \frac{RT}{F}\ln a_x + (\varphi_R^\ominus - \varphi_L^\ominus) \tag{22.11.6}$$

因为玻璃球内的溶液活度是固定的，所以式(22.11.6)可简化为

$$E = \text{常数} + 0.05916 pH_x \tag{22.11.7}$$

玻璃电极内阻很高，约为 100 MΩ，所以测量含有玻璃电极的电池电动势时不能用普遍的电位差计，测量时几乎没有电流通过。

玻璃电极是经特殊处理的玻璃制成，H^+ 可在玻璃膜两侧达成平衡，根据相同的原理，可研究另一些特殊的玻璃，在玻璃膜两侧形成其它种类的离子平衡，如 Na^+、Li^+、K^+…，制成 Na 电极、Li 电极、K 电极等离子选择性电极。

既然玻璃膜可作为离子选择性电极材料，则其它膜如高分子膜、生物膜、固定化酶……也可作成特殊的选择性电极，当然其间还有许多工艺问题。

例　电池：玻璃电极 | 缓冲溶液 | 饱和甘汞电极(298 K 时)，当用 pH(1) =

4.00 的缓冲溶液时，测得电动势 $E_1=0.1120$ V。换用另一缓冲溶液(2)，$E_2=0.3865$ V，求 pH(2)。当用 pH(3)＝2.50 的缓冲溶液时，求 E_3？

解　根据公式(22.11.5)，在 298 K 时可得：

$$\mathrm{pH}(2)=\frac{E_2+E_1}{0.059\,16\ \mathrm{V}}+\mathrm{pH}(1)=8.64 \tag{1}$$

根据(1)式，

$$E_3=E_1+0.059\,16\ \mathrm{V}[\mathrm{pH}(3)-\mathrm{pH}(1)]=0.023\,3\ \mathrm{V}$$

参考资料及课外阅读资料

1. 博克里斯 J O′M，德拉齐克 D M 著．电化学科学．夏熙译．北京：人民教育出版社，1980
2. 杨文治．电化学基础．北京：北京大学出版社，1982
3. Koryta J. Ions, electrodes, and membrances. New York: Wiley, 1992
4. 苏文煅．电极/溶液界面双电层分子模型发展．大学化学，1994，9(5)：34
5. 张五昌．关于标准氢电极．大学化学，1986，1(1)：32
6. Covington A K, Bates R G, Durst D A. Definition of pH scales, standard reference values, and related teminology. Pure Appl Chem, 1985, 57: 531
7. Rainer Bausch. Osmotic Pressure and Electiochemical Potentid——A parallol. J Chem Educ, 1995, 72(8): 713
8. Feiner A S, McEvoy A J. The Nernst equation. J Chem Educ, 1994, 71: 493

习　题

1. 电池 $\mathrm{Cu(s)|CuAc_2(0.1\ mol\cdot kg^{-1})|AgAc(s),Ag(s)}$，在 298 K 时，电动势 $E=0.372$ V，当温度升至 308 K 时，$E=0.374$ V。已知 298 K 时，$\varphi(\mathrm{Ag^+|Ag})=0.800$ V，$\varphi(\mathrm{Cu^{2+}|Cu})=0.340$ V。

(1) 写出电极反应和电池反应；

(2) 298 K 时，当电池有 $2F$ 电量流过，Δ_rG_m、Δ_rH_m、Δ_rS_m 为多少？

(3) 计算醋酸银 AgAc 的溶度积 K_{sp}。

[$-71.769\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，$-60.293\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，$38.6\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$，$2.07\times10^{-3}$]

2. 电池 $\mathrm{Pt|H_2(p^\ominus)|NaCl(0.01\ mol\cdot kg^{-1})|AgCl|Ag}$，已知 κ(AgCl 饱和溶液)＝$2.68\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot\mathrm{m^{-1}}$，$\kappa(\mathrm{H_2O})=0.84\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot\mathrm{m^{-1}}$，$U_+^\infty(\mathrm{Ag^+})=6.42\times10^{-8}\mathrm{m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}}$，$U_-^\infty(\mathrm{Cl^-})=7.92\times10^{-8}\ \mathrm{m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}}$，$\varphi^\ominus(\mathrm{Ag^+|Ag})=0.799$ V，求 298 K 电池的 E。[0.757 V]

3. 电池　$\mathrm{Hg|Hg_2Cl_2(s)|Br(aq)|AgBr(s)|Ag(s)}$ 的标准电动势与温度的关

系为 $E^{\ominus}/\mathrm{V}=0.068\,04-3.12\times10^{-4}(T/\mathrm{K}-298)$。

(1) 写出电极反应及电池反应;

(2) 计算 298 K 时,电池反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$、$\Delta_r S_m^{\ominus}$、$\Delta_r H_m^{\ominus}$;

(3) 在 298 K、100 kPa,上述电池反应的反应进度 $\xi=2$ mol 时,求电池所作的可逆功。

[(2) $-6\,565\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $30.1\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$, $2\,407\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; (3) $W'=13.13$ kJ]

4. 电池 $\mathrm{Pt}|H_2(p^{\ominus})|\mathrm{HCl(aq)}|H_2(3.866\times10^4\ \mathrm{kPa}$, 逸度系数 $\gamma=1.27)|\mathrm{Pt}$,写出电极反应、电池反应,求算 298 K 时电池的电动势。[$E=0.079\,6$ V]

5. 在 273~318 K 范围内,下述电池的电动势与温度的关系可由下列公式表示:

(1) $\mathrm{Cu(s)}|\mathrm{Cu_2O(s)}|\mathrm{NaOH(aq)}|\mathrm{HgO(s)}|\mathrm{Hg(l)}$

$$E=\{461.7-0.144(T/\mathrm{K}-298)+0.000\,14(T/\mathrm{K}-298)^2\}\mathrm{mV}$$

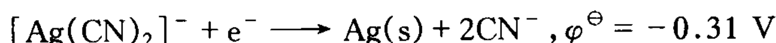
(2) $(\mathrm{Pt})H_2(p^{\ominus})|\mathrm{NaOH(aq)}|\mathrm{HgO(s)}|\mathrm{Hg(l)}$

$$E=\{925.65-0.294\,8(T/\mathrm{K}-298)+0.000\,49(T/\mathrm{K}-298)^2\}\mathrm{mV}$$

已知 $H_2O(l)$ 的 $\Delta_f H_m^{\ominus}=-285.85\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $\Delta_f G_m^{\ominus}=-237.19\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,试分别计算 HgO 和 Cu_2O 在 298 K 时的 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 值。

[HgO: $-58.54\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $-90.25\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; Cu_2O: $-147.65\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, $-187.64\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$]

6. 在 298 K,将金属银 Ag 插在碱溶液中,在空气中银是否被氧化(空气中氧气分压为 21.27 kPa),试设计合适的电池进行判断。如果在溶液中加入大量的 CN^-,情况又怎样? 已知:



$$[\mathrm{Ag(CN)_2}]^- + e^- \longrightarrow \mathrm{Ag(s)}+2\mathrm{CN}^-,\ \varphi^{\ominus}=-0.31\ \mathrm{V}$$

$$\varphi^{\ominus}(O_2|OH^-)=0.401\ \mathrm{V},\ \varphi^{\ominus}(\mathrm{Ag_2O}|\mathrm{Ag})=0.344\ \mathrm{V}$$

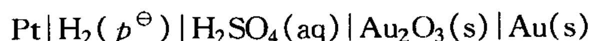
7. 290 K 时,两电池的电动势值如下:

(1) $\mathrm{Pt}|H_2(p^{\ominus})|\mathrm{KOH}(0.100\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}})|\mathrm{Cu_2O(s)}|\mathrm{Cu(s)}$　　$E_1=0.469$ V

(2) $\mathrm{Pt}|H_2(p^{\ominus})|\mathrm{KOH}(0.100\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}})|O_2(p^{\ominus})|\mathrm{Pt}$　　$E_2=1.232$V

请求算 290 K 时 Cu_2O 的分解压力。[$2.37\times10^{-52}p^{\ominus}$]

8. 已知 298 K 时,下述电池的电动势为 1.36 V。



$$\mathrm{Pt}|H_2(p^{\ominus})|H_2SO_4(\mathrm{aq})|\mathrm{Au_2O_3(s)}|\mathrm{Au(s)}$$

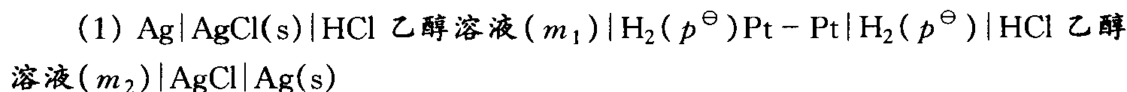
该温度下水的饱和蒸气压为 3 167 Pa,求在 298 K 时与 Au_2O 及 Au 呈平衡时氧的逸度。$\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O,g,298\ \mathrm{K})=-228.6\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。[$f(O_2)=1.01\times10^{11}$ kPa]

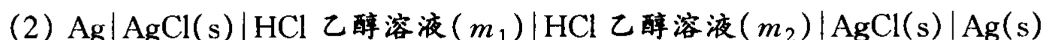
9. 为测定 pH,设计如下电池:


Ag|AgCl|HCl(0.100 $mol \cdot dm^{-3}$)|Pt|H^+(c)|KCl(饱和溶液)|Hg_2Cl_2|Hg

已知 298 K 时,$\varphi^\ominus(Cl^- | AgCl | Ag) = 0.222\ 4V$,$\varphi^\ominus(Cl^- | Hg_2Cl_2 | Hg) = 0.241\ 5V$,$\gamma_\pm(HCl, 0.100\ mol \cdot dm^{-3}) = 0.796$,请推导电池电动势 E 与 pH 之关系式。[$E = -0.459 + 0.059\ 16pH$]

10. 在 298 K 时,有下列两个电池:


(1) Ag|AgCl(s)|HCl 乙醇溶液(m_1)|$H_2(p^\ominus)$Pt − Pt|$H_2(p^\ominus)$|HCl 乙醇溶液(m_2)|AgCl|Ag(s)


(2) Ag|AgCl(s)|HCl 乙醇溶液(m_1)|HCl 乙醇溶液(m_2)|AgCl(s)|Ag(s)

已知 HCl 乙醇溶液的浓度 m_1 和 m_2 分别为 8.238×10^{-2}和 $8.224 \times 10^{-3}\ mol \cdot kg^{-1}$,两电池电动势分别为 $E_1 = 8.22 \times 10^{-2}$ V 和 $E_2 = 5.77 \times 10^{-2}$ V,试求:

(1) 在两种 HCl 的乙醇溶液中,离子平均活度系数的比值 $\gamma_{\pm,1}/\gamma_{\pm,2}$;

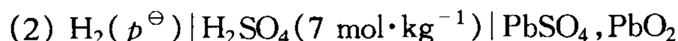
(2) H^+ 离子在 HCl 乙醇溶液中的迁移数 t_+;

(3) H^+ 和 Cl^- 离子的无限稀释离子摩尔导电率 $\lambda_{H^+}^\infty$ 和 $\lambda_{Cl^-}^\infty$ 的值,已知 $\lambda_m^\infty(HCl) = 8.38 \times 10^{-3} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$。

[(1) 0.495,(2) 0.702,(3) 0.005 88 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$,0.002 5$S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$]

11. 电池:

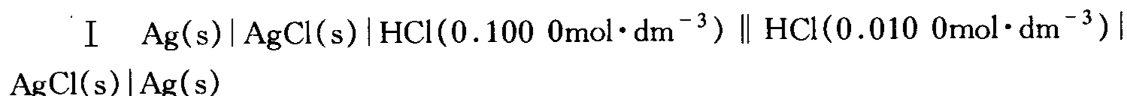

(1) $H_2(p^\ominus)$|H_2SO_4(7 $mol \cdot kg^{-1}$)|Hg_2SO_4,Hg

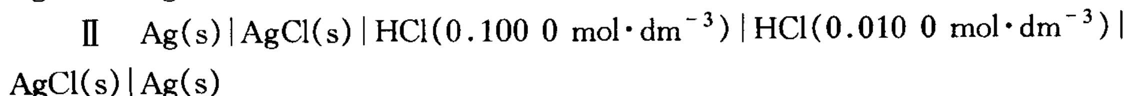

(2) $H_2(p^\ominus)$|H_2SO_4(7 $mol \cdot kg^{-1}$)|$PbSO_4$,PbO_2

在 25℃,测得电池(1)、(2)的电动势分别为 0.565 5 V 和 1.750 1 V,又已知(1)、(2)电池的 $E^\ominus$ 值依次为 0.615 15 V 和 1.684 88 V,试求 25℃ 时,7 $mol \cdot kg^{-1}$ H_2SO_4 溶液中水的活度。[0.545 5]

12. 请将反应 $H_2(p^\ominus) + Ag_2O(s) = 2Ag(s) + H_2O(l)$ 设计成电池。已知 298 K 时,该反应的恒容热效应为 $-252.79\ kJ \cdot mol^{-1}$,测得所设电池的电动势温度系数为 $-5.044 \times 10^{-4}\ V \cdot K^{-1}$,请求算 298 K 时电极 OH^-(aq)|Ag_2O|Ag 的标准电极电势,水的离子积 $K_W = 1 \times 10^{-14}$。[$\varphi^\ominus(OH^-(aq) | Ag_2O | Ag) = 0.759\ 3$ V]

13. 298 K,分别计算下列两个电池的电动势,并回答其差值属何种电动势?


Ⅰ Ag(s)|AgCl(s)|HCl(0.100 0$mol \cdot dm^{-3}$) ‖ HCl(0.010 0$mol \cdot dm^{-3}$)|AgCl(s)|Ag(s)


Ⅱ Ag(s)|AgCl(s)|HCl(0.100 0 $mol \cdot dm^{-3}$)|HCl(0.010 0 $mol \cdot dm^{-3}$)|AgCl(s)|Ag(s)

HCl(0.100 0 $mol \cdot dm^{-3}$)时,$\gamma_\pm = 0.798$,$t_+(H^+) = 0.831\ 4$

HCl(0.010 0 $mol \cdot dm^{-3}$)时,$\gamma_\pm = 0.906$,$t_+(H^+) = 0.825\ 1$

$[E_{\mathrm{I}} = 0.112\ \mathrm{V},\ E_{\mathrm{II}} = 0.093\ \mathrm{V}, \Delta E = E_{\mathrm{J}} = 0.019\ \mathrm{V}]$

14. 298 K 时，把 HCl 的水溶液与 Hg 和 HgO 混合，溶液中生成了 Hg_2Cl_2，摇动达平衡时，$[Cl^-] = 9.948 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$，$[OH^-] = 1.409 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$。已知 $\gamma(OH^-):\gamma(Cl^-) = 0.993$，298 K 时电池：



(1) $Pt|H_2|KOH(aq)|HgO(s)|Hg(l)$　　$E_1^{\ominus} = 0.926\ 4\ \mathrm{V}$



(2) $Pt|H_2|KCl(aq)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$　　$E_2^{\ominus} = 0.267\ 6\ \mathrm{V}$

求 298 K 时水的 K_{W}。$[1.02 \times 10^{-14}]$

15. 电池 $Ag|AgCl|HCl(m)|H_2(p)|Pt$，

(1) 写出电极反应及电池反应；

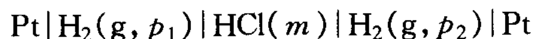
(2) 写出电动势的计算式，其中只能含有活度系数及可测量的量；

(3) 具体说明如何用测量电动势的方法求氯化银电极的标准电极电势的准确值，为此还需哪些数据？

(4) 请具体说明如何用电动势来计算 $K_{\mathrm{sp}}(AgCl)$，为此还需要哪些具体数据？

上述(3)、(4) 问题中都必需导出定量计算式（$T = 298\ \mathrm{K}, p = 101.3\ \mathrm{kPa}$）。

16. 对下列电池：



$$Pt|H_2(g, p_1)|HCl(m)|H_2(g, p_2)|Pt$$

假设氢气遵从的状态方程为：

$$pV_{\mathrm{m}} = RT + \alpha p$$

式中 $\alpha = 1.48 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$，且与温度压力无关，当氢气的压力 $p_1 = 20p^{\ominus}$，$p_2 = p^{\ominus}$ 时，

(1) 写出电极反应和电池反应；

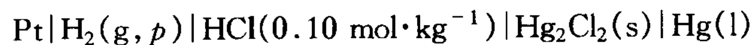
(2) 计算电池在 293 K 时的电动势；

(3) 当电池可逆放电时是吸热、还是放热，为什么？

[(2) 0.037 96 V, (3) 729 6 J]

17. 已知 $\varphi^{\ominus}(Au^+|Au) = 1.69\ \mathrm{V}$，$\varphi^{\ominus}(Au^{3+}|Au) = 1.40\ \mathrm{V}$，$\varphi^{\ominus}(Fe^{3+}|Fe^{2+}) = 0.77\ \mathrm{V}$。请计算反应 $2Fe^{2+}(aq) + Au^{3+}(aq) = 2Fe^{3+}(aq) + Au^+(aq)$ 的平衡常数。$[3.64 \times 10^{16}]$

18. 氢电极对研究压力对电池电动势的影响十分有用，今有一电池：



$$Pt|H_2(g, p)|HCl(0.10\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$$

298 K 时，压力曾升到 $1\ 000p^{\ominus}$，并得到下列数据：

$p/p^{\ominus}$	1.00	10	38	51	108	210	380	430	720	900	1 080
$\Delta E/\mathrm{mV}$	0	29.5	47	51	61	69	79	82	91	95	98

(1) 推导符合理想气体状态方程的条件下，$(\Delta E/\Delta p)_T$ 表示式及 ΔE 与 p 之函数关系；

(2) 设气体遵守范德华方程，请推导 ΔE 与 p 之函数关系；

(3) 根据 ΔE(实验)求 $\gamma(p)/\gamma(p^{\ominus})$，并对结果进行分析。

[(1) $\Delta E=\frac{RT}{\nu F}\ln(p_2/p_1)$；(2) $\Delta E=\frac{RT}{\nu F}\left\{\ln\frac{p}{p^{\ominus}}+\ln\frac{\gamma}{\gamma^{\ominus}}\right\}$，$\ln\gamma=\int_0^p\{[(pV_m/RT)-1]/p\}\mathrm{d}p$；(3) γ 值在高压下大于 1，说明排斥力占优势]

23 电极反应动力学

§23.1 电流密度——电化学反应速率

在电极界面上发生电化学反应，必有电子的得失，因此可将反应式写作：



$$\mathrm{R}(\text{还原态}) \rightleftharpoons \mathrm{O}(\text{氧化态}) + \nu_e \mathrm{e}^-$$

或记作一般的形式

$$0 = \sum \nu_B \mathrm{B} + \nu_e \mathrm{e}^- \tag{23.1.1}$$

如 Faraday 定律可表示为

$$n_B = \frac{Q}{\nu_e F} = \frac{It}{\nu_e F}$$

反应速率 r 可以单位电极表面 A、单位时间物质量的变化表示为

$$r = \frac{\zeta}{A} = \frac{1}{\nu_c A}\frac{\mathrm{d}n_B}{\mathrm{d}t} = k\prod[\mathrm{B}]^{\nu_B} \tag{23.1.2}$$

正如在均相化学动力学中以测量与物质量呈线性关系的物理量来表征反应速率一样，在电极反应时更方便的是测量电流强度 I 或电流密度 j，对每摩尔电极反应(23.1.1)接受或放出 ν_c 摩尔电子，其电量 $Q = \nu_c F$，根据式(23.1.2)，

$$r = \frac{1}{A}\frac{\mathrm{d}n_B}{\nu_e \mathrm{d}t}\frac{F}{F} = \frac{1}{AF\nu_e}\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{F\nu_e}\frac{I}{A} = \frac{j}{\nu_e F}$$

$$j = \nu_e F r = \nu_e F k\prod[\mathrm{B}]^{\nu_B} = \nu_e \kappa \prod[\mathrm{B}]^{\nu_B} \tag{23.1.3}$$

$\kappa = kF$ 称为电化学反应速率常数。

由式(23.1.3)，电流密度是电化学反应速率。当为氧化反应时，$\nu_c > 0$，电子自电极金属流向外电路或电流自电极金属流向溶液，属阳极电流 $j_a > 0$；当为还

原反应时，$\nu_e<0$，电子自外电路流向电极金属或电流由溶液流向电极金属，称为阴极电流，$j_c<0$。

实际上，电极反应正向与逆向同时发生，如 $Zn \underset{j_-}{\overset{j_+}{\rightleftharpoons}} Zn^{2+}+2e^-$，当净反应为氧化反应则，$j_++j_->0$，净电流密度为阳极电流密度，$j_a>0$。反之，则为阴极电流密度，$j_c<0$。达到平衡时，阳极电流密度与阴极电流密度相等，净反应速率为零，或外电路电流为零，这是一种动态平衡，阳极反应和阴极反应实际上并没有停止。即

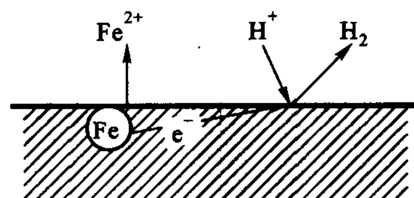


图 23.1.1　铁－水多重电极

阴极过程　$2H^++2e^-=H_2$　$j_c\neq0$

阴极过程　$Fe=Fe^{2+}+2e^-$　$j_a\neq0$

总反应　$Fe+2H^+=Fe^{2+}+H_2$　$j=0$

$$j=j_+^0+j_-^0=0,j_+^0=|j_-^0|=j^0$$

j^0 称为交换电流密度，是建立电化学平衡快慢的度量，或偏离平衡时电极恢复平衡之难易程度。一般软金属，如 Cu、Na、Ag、Hg…，j^0 较大（$10^2\sim10^3\ A\cdot m^{-2}$），建立平衡容易；硬金属如 Fe、W、Ni…，$j^0$ 小（$\sim10^{-4}\ A\cdot m^{-2}$），建立平衡则难。以氢析出反应为例，$j^0(Pt|H_2)\approx10^2\ A\cdot m^{-2}$，而 $j^0(Pb|H_2)\approx5.0\times10^{-6}\ A\cdot m^{-2}$。

仅有一组氧化还原对（氧还对）的电极称为单一电极，即电极的相界面上只可能发生一种电极反应，由此不难得到，只有单一电极，且交换电流密度 j^0 很大时才有可能成为可逆电极。若同一电极有多组氧还对，即发生多个电化学反应，称为多重电极，如潮湿空气中铁被腐蚀，当 $j_a\neq0,j_c\neq0$，腐蚀一直进行，其静态电势应在 $\varphi(Fe^{2+}|Fe)$ 和 $\varphi(H^+|H_2)$ 之间。

§23.2　反应速率与电极电势

电极反应速率与温度、压力、介质等条件有关，更受电极电势的影响。计算表明，电极电势改变 0.6 V，电极反应速率改变 10^5 倍，对于一个活化能为 40 $kJ\cdot mol^{-1}$的化学反应，温度需升高近 800 K 才能达到同样的效果。显然，在实验室或生产中改变 0.6 V 比升高温度要容易和简单，说明电势是电化学反应的主要推动力。因此，研究电化学反应速率与电极电势之关系是电极过程动力学的基本内容。

对于没有电势推动的化学反应 $M \rightleftharpoons M^{z+}+\nu_e e^-$，其反应速率为

还原方向　$$r_c=k_c[M^{z+}],k_c=A_c\exp\left[\frac{-E_{a,c}}{RT}\right] \tag{23.2.1}$$

氧化方向　$$r_a=k_a[M],k_a=A_a\exp\left[\frac{-E_{a,a}}{RT}\right] \tag{23.2.2}$$

电化学体系的特殊性是体系内存在带电粒子的相互作用，电势不同，带电粒子的能量状态不同。设电极电势由 $V=0$ 变为 $V<0$ 的电场作用于电极反应，如图 23.2.1，因反应方向不同而对反应速率产生不同的影响。对于还原方向，

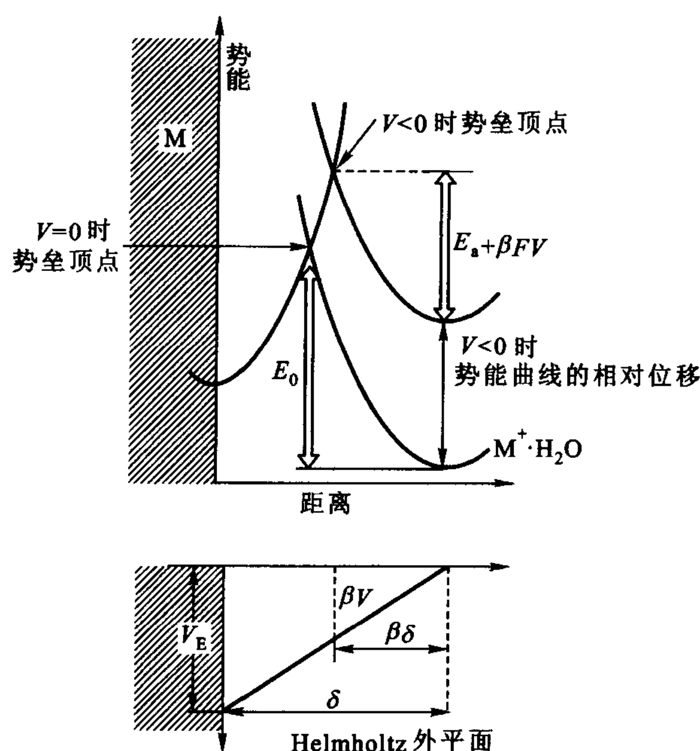


图 23.2.1 势能分布图

电极电势(不是平衡电极电势)负移，增加了对溶液一侧阳离子的作用或者说提高了阳离子的势能，活化势垒降低了，对还原反应的推动力提高了，反应加速，阴极电流密度加大，而对氧化方向的反应的作用刚好相反。

定量地看，1 mol 电子电位为 V 的电能为 FV，分布于表面相区，势垒顶处于其间的某一位置，就是说只需 FV 的一部分推动正离子越过势垒顶，设为 β_c，而另一部分 $\beta_a=(1-\beta_c)$ 属增加氧化反应的势垒的电能。如势垒位于表面层正中，则 $\beta=0.5$，故 β 称为对称因子，一般 $0<\beta<1$，反应速率的表达式为

$$\text{对还原反应：}j_c = \nu_e F A_c \exp\left[\frac{-E_{a,c}+\beta_c FV}{RT}\right][M^{z+}]$$

$$= -\kappa_c \exp\left[\frac{-\beta_c FV}{RT}\right][M^{z+}] \qquad (\nu_e<0) \tag{23.2.3}$$

$$\text{对氧化反应：}j_a = \nu_e F A_a \exp\left[\frac{-E_{a,a}+\beta_a FV}{RT}\right][M]$$

$$= \kappa_a \exp\left[\frac{\beta_a FV}{RT}\right][M] \qquad (\nu_e>0) \tag{23.2.4}$$

§23.3 Butler－Volmer 方程

电化学热力学中研究的是可逆电池，净电流密度 $j=0$，电极电势分别为平衡电极电势 ϕ_a、ϕ_c，当 $j\neq0$，偏离平衡电极电势，其偏离程度以超电势 η 来表示，定义 $\eta=V(j\neq0)-\phi_e(j=0)$，则 $V=\phi_e(j=0)+\eta$，代入式(23.2.1)和式(23.2.2)并令 $f=\dfrac{F}{RT}$，则

$$j_c=-\kappa_c\exp\left[\frac{-\beta_cF\phi-\beta_cF\eta}{RT}\right][\mathrm{O}]$$

$$=-j^0\exp[-\beta_cf\eta] \qquad (23.3.1)$$

$$j_a=\kappa_a\exp\left[\frac{\beta_aF\phi+\beta_aF\eta}{RT}\right][\mathrm{R}]$$

$$=j^0\exp[\beta_af\eta] \qquad (23.3.2)$$

j^0 为 $\eta=0$ 时的电流密度，即交换电流密度。

对于某一电极，其电流密度为 j，当 $|\nu_e|\neq1$ 而是 n_e 时，则可写出

$$j=j_a+j_c=j^0\{\exp(\beta_an_ef\eta)-\exp(-\beta_cn_ef\eta)\} \qquad (23.3.3)$$

此式即为 Butler－Volmer 方程，图示于图 23.3.1。由图不难看出，净反应为氧化反应时，$\eta_a>0$，$j_a>0$；而净反应为还原反应时，$\eta_c<0$，$j_c<0$。故可总结为极化规律：就单一电极来说，当有阳极电流通过，电极上必发生氧化反应，超电势必有正值；当有阴极电流通过，电极上必发生还原反应，超电势必为负值，可简化

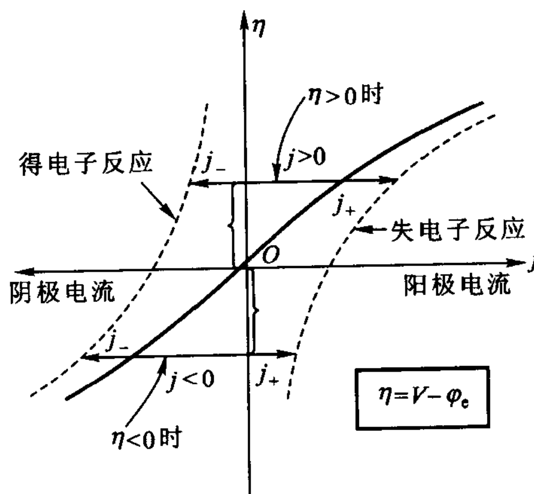


图 23.3.1 超电势－电流密度图

为一个数学表达式,即

$$\eta j \geqslant 0 \tag{23.3.4}$$

Butler - Volmer 方程是电化学反应普遍适用的动力学方程,但在特殊情况下可以简化,得到一些简明的规律。

(1) 当 $\eta=0, j=0$,即处于平衡电极电势,$\phi_a=\phi_c=\phi$,根据式(23.3.1)和式(23.3.2),

$$\kappa_c \exp\left\{\frac{n_e \beta c F\phi}{RT}\right\}[\mathrm{O}] = \kappa_a \exp\left\{\frac{n_e \beta_a F\phi}{RT}\right\}[\mathrm{R}]$$

$$\phi = \frac{RT}{n_e F}\ln\frac{\kappa_c}{\kappa_a} + \frac{RT}{n_e F}\ln\frac{[\mathrm{O}]}{[\mathrm{R}]}$$

$$\phi = \phi^{\ominus} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[\mathrm{R}]}{[\mathrm{O}]} \tag{23.3.5}$$

此即 Nernst 电极电势公式,是 Butler - Volmer 方程在 $\eta=0$ 时的特例。

(2) η 值很小,如 $\eta<5$ mV,根据

$$e^{\pm x} = 1 \pm x + \frac{x^2}{2!} + \cdots$$

将式(23.3.3)忽略高次项,可得

$$\begin{aligned} j &= j^0[1+\beta_a n_e f\eta - (1-\beta_c n_e f\eta)] \\ &= j^0 f n_e \eta = K\eta \end{aligned} \tag{23.3.6}$$

根据式(23.3.6),交换电流密度在超电势较小时,与超电势 η 呈线性关系,比例系数 K 是仅与电极反应特性有关的常数,这是极谱定性分析的依据。

§ 23.4 Tafel 公式

1905 年,Tafel 研究不同电极氢超电势与电流密度关系时,提出一个经验公式:

$$\eta = a + b\lg(j/[j]) \tag{23.4.1}$$

称为 Tafel 公式,从理论上可由 Batler - Volmer 方程导出。

当电化学反应速率较小,传质的影响可忽略条件下,超电势较高,Batler - Volmer 方程中等式右方二项总有一项可忽略,

当为阴极反应时,$\eta<0$,故 B - V 方程中 $\exp(\beta_a nf\eta) \ll \exp(-\beta_c fn\eta)$,则

$$\ln(j/j^0) = -\beta_c fn\eta$$

同理可得

$$\ln(j/j^0) = \beta_a fn\eta$$

转化为与 Tafel 公式相同的关系式：

$$|\eta| = a + b\lg(|j|/[j]) \tag{23.4.2}$$

式中 a 为 $-\dfrac{2.303}{\beta fn}\ln(j^0/[j])$，$b$ 为 $\dfrac{2.303}{\beta fn}$。显然，$a/b = \lg(j^0/[j])$ 反映了该电极交换电流密度的大小，可由 $\eta - \lg(j/[j])$ 图之斜率和截距求得，当 j^0 很大，说明电化学平衡几乎不受破坏，属不极化电极，当 j^0 较小，说明该电极体系极易偏离平衡，属可极化电极。

Tafel 公式不仅从理论上对了解电极反应机理有作用，而且在电化学工业也有指导作用。

§23.5 氢超电势

所谓氢超电势，习惯上是指 $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow$ 还原反应的阴极超电势。根据极化规律，$\eta j > 0$，阴极电流 $j < 0$，故 $\eta < 0$，且随电极金属之不同而有很大差别。图 23.5.1 是在不同电极金属上 $\eta_H - j$ 之关系图。

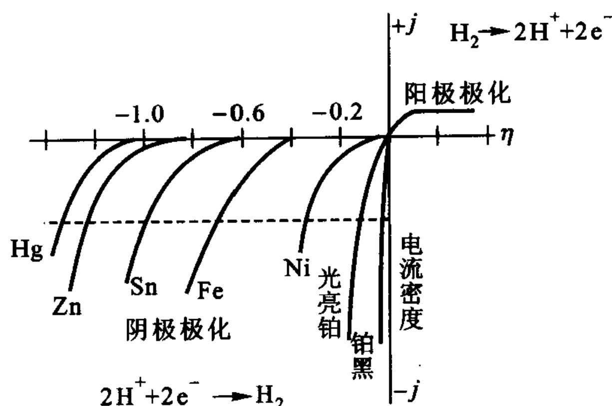


图 23.5.1 氢电极的极化曲线示意图

当铂黑为电极金属时，即使电流密度很大，η_H 仍很小，对平衡电势的偏离极小。显然，只有交换电流密度 j^0 很大时才具有这种特性，其极限即理想不极化电极，一般用作电势测量的参比电极（如甘汞电极）。当然，在电解制氢时，从电能消耗来看选用理想不极化电极可最小消耗能源并获取最多的氢气，但设备费

用昂贵。

当选用 Hg 作阴极材料，$|\eta_H|$很大，电极电势在 $-1.0\sim0.0$ V 间 $j=0$，电极上不发生氢析出反应。这时，由于电极本身没有确定的电化学反应，也就没有确定的稳态或平衡电势，其电极电势将随外加电压而变化，称之为理想可极化电极，即 $j^0\rightarrow0$ 的电极在一定范围内可按需要的电极电势去进行电化学反应，犹如一个电化学的调压器一般。氯碱工业中常选用汞作为阴极材料。

处在两者之间的是 Fe、Zn、Pb、Ni…等可极化电极，如 $Zn|Zn^{2+}, H_2SO_4(aq)$ 电极，可发生两个电化学反应，即(1) $Zn^{2+}+2e^-\longrightarrow Zn$，(2) $H^++e^-\longrightarrow\frac{1}{2}H_2$。当未达到 Zn 上析出 H_2 所需的电极电势，而满足反应(1)所需的电极电势时，如 $\varphi(Zn^{2+}|Zn)>-0.8$ V，可发生反应(1)，当 $\eta<-0.8$ V 时，反应(2)即开始发生。

如在图上作一横坐标的平行虚线，可说明同一反应速率(j_c)下在不同金属上所需的超电势是不一样的，η 的绝对值越大，外电源所施加的电压越高，在同样的 H_2 产生速率下，额外消耗的电能也越多。

以上说明，对氢超电势的规律的研究，对分析和解决生产实际问题是十分重要的，因为大部分电化学过程是在水溶液中进行的。根据“极化规律”，只要电极电势(电解时阴极为(-)极)低于氢电极的平衡电势，就有可能发生氢离子的还原反应而析出氢气。有些金属(Pt,Fe)析出氢容易，而有些(如 Pb,Hg…)则难。

例 锌的电冶金过程是先由闪锌矿(ZnS)焙烧，用 H_2SO_4 提取得到 $ZnSO_4$ 溶液。电解制锌时，以 Pb 作阳极金属(析出 O_2)，锌板作阴极金属。在进行电解前，需先进行提纯除去杂质，才能得到合格纯度的锌。今有一电解液，含 Fe^{2+} $(a_1=0.01)$、Ni^{2+} $(a_2=0.01)$、H^+ $(a_3=0.01)$，Zn^{2+} $(a_4=2)$。已知在某一电流密度时，$\eta(Zn|H_2)=-0.9$ V，$\eta(Ni|H_2)=-0.24$ V，$\eta(Fe|H_2)=-0.18$ V。当外电压从零开始，请研究在阴极上反应的顺序(金属的沉积反应不考虑超电势)。

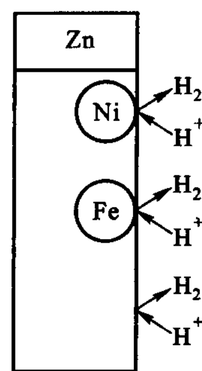


图 23.5.2 电解锌及副反应

解 阴极上发生两类反应，$M^{2+}+2e^-\longrightarrow M$ 及 $2H^++2e^-\longrightarrow H_2\uparrow$。根据 Nernst 方程，求出各个反应的平衡电极电势 φ_e 如下：

O|R	$Fe^{2+}\|Fe$	$Ni^{2+}\|Ni$	$H_2^+\|H$	$Zn^{2+}\|Zn$
φ_e/V	-0.499	-0.309	-0.178	-0.759

其次，求 $a_{H^+}=0.001$ 时，析出 H_2 的电极电势。

因 $\eta=V-\varphi_e(H^+|H_2)$，则 $V=\eta+\varphi_e(H^+|H_2)$，如

$$V(Ni|H_2)=\eta(Ni|H_2)+\varphi_e(H^+|H_2)$$

$$= -0.24\ \text{V} + (-0.178\ \text{V})$$
$$= -0.42\ \text{V}$$

同理可得

$$V(\text{Fe}|\text{H}_2) = -0.36\ \text{V},\ V(\text{Zn}|\text{H}_2) = -1.08\ \text{V}$$

于是，可将发生各种反应的电极电势排一顺序：

$\varphi_e(H^+\|H_2)$	$\varphi_e(Ni^{2+}\|Ni)$	$V(Fe\|H_2)$	$V(Ni\|H_2)$
-0.178 V	-0.309 V	-0.36 V	-0.42 V
$\varphi_e(Fe^{2+}\|Fe)$	$\varphi_e(Zn^{2+}\|Zn)$	$V(Zn\|H_2)$	
-0.499 V	-0.759 V	-1.08 V	

增加外电压就是使阴极电势更负，由以上顺序可得出锌板上发生电化学反应的顺序：

锌板上析出 Ni ⟶ Ni 层上出 H_2(因 Fe 尚未析出，故没有 Fe 上析出 H_2 的可能) ⟶ Fe 析出，同时在镀 Ni、镀 Fe 层上析出 H_2⟶ Zn 析出 ⟶ Zn、Fe、Ni 镀层上析出 H_2。

由上可见，电解质中杂质 Ni^{2+}、Fe^{2+} 之消除对保证电解锌的纯度、降低电解的能耗及镀锌板的质量等具有关键性的作用。

§23.6 超电势与电极反应历程

仍以 $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow$ 反应为例，假设该电极过程分为以下几步。

(1) H_3O^+(溶液本体) ⟶ $H^+\cdots H_2O$(金属表面)　扩散超电势 η_D

(2) $H^+\cdots H_2O + e^-$ ⟶ H(吸附在金属表面)　活化(迁越)超电势 η_{CT}

(3) H + H ⟶ H_2(吸附在金属表面的氢分子)　反应超电势 η_r

(4) H_2(吸附) ⟶ H_2(脱附并逸出)　η_D

由上可知，该电极过程存在着至少三种超电势，他们各有其独特的规律，将分别予以讨论。

活化超电势即电子迁越过程所需的超电势，当其为连续过程的决速步时，其 $\eta - j$ 关系可用式(23.3.1)或式(23.3.2)来进行分析。

$$|j| = j^0\exp\left[\frac{-\beta F\eta}{RT}\right]$$

$$\eta = \frac{RT}{\beta F}\ln(j^0/[j]) - \frac{RT}{\beta F}\ln(|j|/[j]) \tag{23.6.1}$$

当 $\beta = 0.5$ 时(大多是)可得：

$$\frac{d\eta}{d\lg(j/[j])} = -2.3 \times \frac{2RT}{F} = -0.120 \text{ V} \tag{23.6.2}$$

即 j 每增加 10 倍，超电势必改变 -0.120 V，这实际上就是 Tafel 关系中的 b 值，电流密度不是太小的情况下，大部分金属的氢析出超电势主要是活化超电势，由氢原子在不同金属上的吸附热与 η 成线性关系也间接证明 $H^+ + e^- \longrightarrow$ H(吸附态)的步骤是反应的速率控制步骤。

反应超电势 η_r 是吸附在金属表面上的氢原子复合为氢分子的复合反应所需的超电势。如其为决速步，其 $\eta - j$ 的关系又将如何？因为与电极电势无关，是属于一般的化学反应，即

$$r = k\theta_H^2 \tag{23.6.3}$$

根据化学动力学平衡假设，在连续反应中，决速步以外的基元反应可当成已达平衡，如 $H^+ + e^- \rightleftharpoons$ H(吸附态)可应用 Nernst 方程。

必须指出，其 c_{H^+} 是电极金属表面紧密层中的浓度，当用体相的 c_{H^+}(b)代入 Nernst 公式时，与可逆电势($j=0$)时之平衡电势 φ_e 产生某种偏离，故公式中记作 V。又 H 吸附与 θ_H 成正比，即得

当 $j=0$ 时，
$$\varphi^{\ominus} = \varphi_e - \frac{RT}{F}\ln\frac{\theta_H^e(j=0)}{a_{H^+}(b)} \tag{23.6.4}$$

$j \neq 0$ 时，
$$V = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\frac{\theta_H(j \neq 0)}{a_{H^+}(b)} \tag{23.6.5}$$

$$\eta = V - \varphi_e = \frac{RT}{F}\ln\frac{\theta_H^e(j=0)}{\theta_H(j \neq 0)} \tag{23.6.6}$$

则
$$\theta_H = \theta_H^e(i=0)e^{-fF\eta} \tag{23.6.7}$$

即 θ_H 与 η 应呈指数关系，θ 随超电势 $|\eta|$($\eta<0$)增大而增大，由于式(23.6.7)中有两个电子参与反应，即得总电流为

$$j = 2Fk\left\{K\exp\left[\frac{-F\eta}{RT}\right]\right\}^2 = K'\exp\left(\frac{-2F\eta}{RT}\right) \tag{23.6.8}$$

$$\eta = \frac{RT}{2F}\ln K' - \frac{RT}{2F}\ln(j/[j]) \tag{23.6.9}$$

这又是 Tafel 关系式，其斜率为

$$-2.3(RT/2F) \approx -0.030 \text{ V}$$

由此可见，如把 $2H_{吸} \longrightarrow H_2$ 作为决速步时，其预期的 $\eta - \lg(j/[j])$ 曲线之斜率仅为实验值的 1/4，因此研究 $\eta - \lg j$ 曲线直线区域的斜率对判断速控步具有十分重要的作用。

至于是否为扩散控制，由下一节内容可知

$$\eta_D = \frac{RT}{j^0 F} j \tag{23.6.10}$$

即 η_D 很小，且不遵守 Tafel 关系，故也可排除扩散为决速步的设想。

由上不难看出，实验测定 $d\eta/\mathrm{dlg}(j/[j])$ 图可作为分析反应历程的一种有效工具。

镀铂黑的电极有最小的氢超电势，是因为其极大地增加了电极表面积，降低了电流密度，且提供了大量的活性中心，因而接近可逆氢电极。

§23.7 扩散超电势

如果考虑扩散为主要传质方式，且为决速步时，离子的浓度分布可以建立一种稳态，今以还原反应(阴极)为例。

由于电极金属表面消耗金属离子(或氧化态反应物种)形成了浓度梯度，而浓度梯度使扩散速率增加。当离子的扩散速率与表面反应速率相等时，扩散层中各点浓度分布不再随时间而变，即建立了稳态，如图 23.7.1。

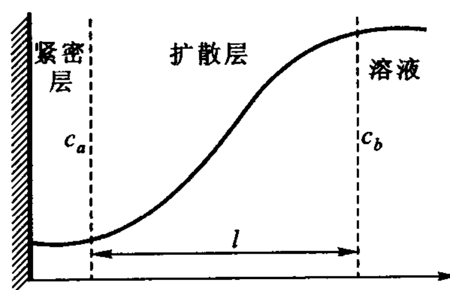


图 23.7.1 离子浓度稳态分布示意图

根据 Fick 扩散定律，

$$\frac{dn}{A dt} = -D \frac{dc}{dx} = -D \frac{c_b - c_a}{l} \tag{23.7.1}$$

式中 dn/Adt 为单位表面单位时间的扩散流量，也就是电化学反应速率(扩散控制)。因此，

$$\frac{j}{\nu_e F} = -D \frac{c_b - c_a}{l} \tag{23.7.2}$$

由于扩散控制，电化学反应步骤极易进行，交换电流密度 j^0 很大，离子一旦扩散到电极金属表面即发生反应，可认为 $c_a \to 0$，此时的电流密度为最大，η_{CT} 可忽略。根据式(23.7.2)，并且 $\nu_e < 0$，可得

$$j_{max} = \frac{-\nu_e F D c_b}{l} = \frac{|\nu_e| FD}{l} c_b \tag{23.7.3}$$

j_{max} 也称极限扩散电流密度 j_D，且正比于 c_b，这是极谱分析中定量分析的原理。

设 $\nu_e=-1, D_{H^+}=3.83\times10^{-9}\ m^2\cdot s^{-1}, c_b=1\ mol\cdot m^{-3}, l=5\times10^{-4}$ m 时，代入式(23.7.3)：

$$j_D=\frac{1\times3.83\times10^{-9}\times96\ 485}{5\times10^{-4}}\times1\ A\cdot m^{-2}=0.74\ A\cdot m^{-2}$$

一般扩散超电势较小，约几十到几百毫伏，当超电势很小时，根据式(23.3.6)可得

$$\eta=\frac{RT}{j^0F}j$$

经过适当的推演，可得到半波电势 $\varphi_{\frac{1}{2}}$ 与 c_b 无关，这是极谱法中定性分析的依据。

§23.8 极化曲线的测量方法

绘制极化曲线即 $\eta-j$ 曲线，必须测定所研究电极上有电流通过时的电极电势。因为 $\eta=V-\varphi^e$，其中 φ^e 可通过对消法或 Nernst 方程求得。因此，绘制 $\eta-j$ 曲线实际上就是测定研究电极在有电流通过时的电极电势，如图 23.8.1，该装置有三个电极和二个回路：辅助电极（理想可极化电极）、待研究的电极与电流计(A)连接构成极化电路，使研究电极通过调节电阻(R)有一定的电流 I 通过，实现极化。

参比电极、研究电极与电位计(V)连接，测定研究电极的电极电势。测量精度之关键是要求该回路中没有电流通过，使溶液的欧姆电位降减少到最低限度。在回路中附加一个 Luggin 毛细管，其尖端伸向研究电极，约为毛细管直径的两倍距离处。参比电极一般为理想不极化电极，常采用甘汞电极。

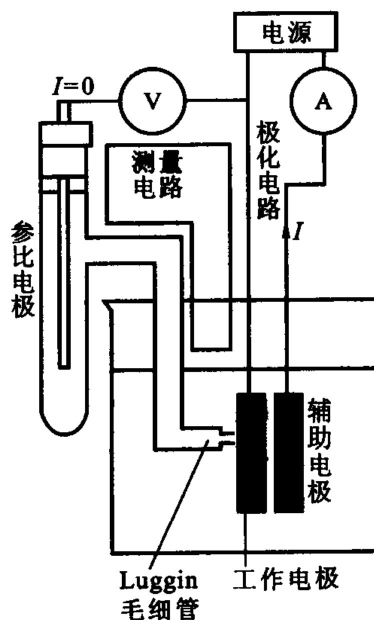


图 23.8.1 测量极化曲线装置示意图

§ 23.9 有电流通过时的电池电势

当无电流通过时，一个电源的电势即为电动势，当有电流通过时就必须考虑二个电极的超电势及溶液所造成的欧姆电位降。如电池电势为 V，溶液的电阻为 R，则

$$
\begin{aligned}
V &= V_{右} - V_{左} + IR \\
&= (\varphi_{右} + \eta_{右}) - (\varphi_{左} + \eta_{左}) + IR \\
&= (\varphi_{右} - \varphi_{左}) + (\eta_{右} - \eta_{左}) + IR \\
&= E + (\eta_{右} - \eta_{左}) + IR \qquad (23.9.1)
\end{aligned}
$$

现分别研究电池作为化学电源和电解电池两种情况。

当电池作为电解电池时，正极为阳极，负极为阴极，即 $\eta_{右} = \eta_a > 0$，$\eta_{左} = \eta_c < 0$，电流在电池内部自右向左，电位降自右向左，即 $IR > 0$。把以上分析代入式(23.9.1)：

$$V = E + (\eta_{右} - \eta_{左}) + IR > E \qquad (23.9.2)$$

由此可得，当电池起着电解电池的作用时，其电势将大于电池的电动势，如图 23.9.1。

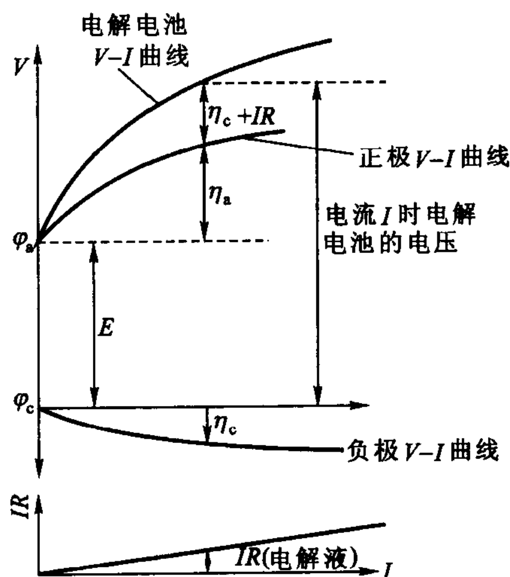


图 23.9.1 电解电池 $I-V$ 曲线

当电池作为化学电源时，正极为阴极，$\eta_c < 0$，负极为阳极，$\eta_a > 0$，电流在电池内部自左至右，IR 使溶液的电位降为左高右低，如按 $V = V_{右} - V_{左}$ 的方向，则 $IR < 0$。代入式(23.9.1)：

$$
\begin{aligned}
V &= E + (\eta_{右} - \eta_{左}) + IR \\
&= E - (|\eta_{右}| + \eta_{左}) - |IR| < E \qquad (23.9.3)
\end{aligned}
$$

即当电池作为化学电源时，电池电势必低于电池的电动势。

练习 请读者画出化学电源的两电极的 $I-V$ 曲线、IR 降及电池的电势(仿图 23.9.1)。

参考资料及课外阅读资料

1. 杨文治．电化学基础．北京：北京大学出版社，1981
2. 吴浩青，李永舫．电化学动力学．北京：高等教育出版社，1998
3. 博克里斯 J O′ M，德拉齐克 D M 著．电化学科学．夏熙译．北京：人民教育出版社，1980
4. 林清枝．电极反应速率与电极电势的关系．大学化学，1997，12(5)
5. 吴辉煌．电极电位的若干现行概念．化学通报，1990，3：52
6. Persons R. Electrical double layer: recent experimental and theoretical devolopments. Chem Rev, 1990, 90: 813

习　题

1．实验测定 298 K 时，铁电极上 H_2 的阴极超电势 η_c 及电流密度 j_c 的数据如下：

$j_c/A\cdot m^{-2}$	−10	−100	−1 000	−10 000
η_c/V	−0.40	−0.53	−0.64	−0.77

(1) 请根据 Butler − Volmer 方程，求算交换电流密度 j^0 及对称因子 β；

(2) 铁电极的表面积为 5 cm^2，当 $\eta_c = -15$ mV 时，通过的电流强度为多少？

[5.1×10^{-3} $A\cdot m^{-2}$，0.486；-1.5×10^{-6}A]

2．某化学反应 $M^{3+} + e^- \longrightarrow M^{2+}$ 今安排在电池中进行，$\beta = 0.50$，当电极电势由 −0.4 V 降为 −1.0 V，请计算电流密度之比。该反应之活化能为 $E_a = 40\ kJ\cdot mol^{-1}$，为达到上述电极反应速率之比，须提高的反应温度为多少？

[约 10^5，$\Delta T \approx 770$ K]

3．今定义 $j_c = j_{D,C}/2$ 时之电极电势为半波电势 $\varphi_{1/2}$，当电极反应为扩散控制时，请推导半波电势方程：

$$\varphi_{1/2} = \varphi^{\ominus} + \frac{Rt}{nF}\ln(D_R/D_O)^{1/2}$$

式中 D_R、D_O 分别为还原态和氧化态的扩散系数，n 为氧化态离子价。

4．请从超电势的性质出发，推导极限电流密度 $j_{lim} = zFDc/\delta$，式中 D 为扩散系数，δ 为扩散层厚度，c 为浓度，z 为离子价，若扩散层厚度可由 Nernst − Einstein 方程 $\lambda_m = z^2F^2D/RT$ 求得，请计算 298 K、不搅拌的电池的 j_{lim}。已知 $[Ag^+](aq) = 0.010\ mol\cdot kg^{-1}$，$\delta = 0.03$ mm，$\lambda_m = 107\ S\cdot cm^2\cdot mol^{-1}$。

[5 m $A\cdot cm^{-2}$]

5．$T=298$ K、$p^{\ominus}$时，电解含Zn^{2+}溶液，希望当Zn^{2+}浓度降至1.00×10^{-4} $mol\cdot kg^{-1}$时，仍不会有$H_2(g)$析出，试问溶液的pH应控制在何值？已知$H_2(g)$在Zn^{2+}上的析出超电势$\eta(H_2|Zn)=-0.72$ V，且与浓度无关（$\varphi^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)=-0.762\ 8$ V）。 [>2.72]

6．在25℃时，用铜电极电解0.001 $mol\cdot kg^{-1}$的$CuSO_4$和0.001 $mol\cdot kg^{-1}$的$ZnSO_4$溶液，当电流密度为1 $A\cdot m^{-2}$时，氢在铜上的超电势为-0.584 V，而锌与铜析出的超电势很小，可以忽略不计。在此条件下，电解时阳极析出氧气。试通过计算（要求用活度）确定阴极上最先析出什么物质。已知25℃下，$\varphi^{\ominus}(Cu^{2+}|Cu)=0.342\ 0$ V，$\varphi^{\ominus}(Zn^{2+}|Zn)=-0.762\ 8$ V。 [Cu^{2+}]

7．298 K、$p^{\ominus}$时，以Pt为阴极，C（石墨）为阳极，电解含$CdCl_2$（0.01 $mol\cdot kg^{-1}$）和$CuCl_2$（0.02 $mol\cdot kg^{-1}$）的水溶液，若电解过程中超电势可忽略不计。设活度系数均为1，已知$\varphi^{\ominus}(Cd^{2+}|Cd)=-0.402$ V，$\varphi^{\ominus}(Cu^{2+}|Cu)=0.337$V，$\varphi^{\ominus}(Cl_2|Cl^-)=1.36$V，$\varphi^{\ominus}(O_2|H_2O)=1.229$ V。试问：

（1）何种金属先在阴极析出？

（2）第二种金属析出时，至少需加多少电压？

（3）当第二种金属析出时，第一种金属离子在溶液中的浓度为若干？

（4）事实上，$O_2(g)$在石墨上是有超电势的，若设超电势为0.6 V，则阳极上首先应发生什么反应？

[（1）Cu^{2+}，（2）$V_{分解}=1.607\ 5$ V，（3）0.103×10^{-26} $mol\cdot kg^{-1}$，（4）H_2O氧化]

8．在298 K、标准压力$p^{\ominus}$时，某混合溶液中，$CuSO_4$浓度为0.50 $mol\cdot kg^{-1}$，H_2SO_4浓度为0.01 $mol\cdot kg^{-1}$，用铂电极进行电解，首先铜沉积到Pt上，若$H_2(g)$在Cu(s)上的超电势为-0.23 V，问当外加电压增加到有$H_2(g)$在电极上析出时，溶液中所余Cu^{2+}浓度为多少？（设活度系数均为1，H_2SO_4作一级解离处理）已知$\varphi^{\ominus}(Cu^{2+}|Cu)=0.337$ V。 [1.75×10^{-20} $mol\cdot kg^{-1}$]

9．通过计算说明，25℃被CO_2饱和了的水能否被还原成HCOOH。

（1）以铂片为阴极；

（2）以铅为阴极。

已知在铂片上的氢超电势为0，而在铅上氢超电势为|0.6|V，查表可知：

	$\Delta_f H_m^{\ominus}(298K)/kJ\cdot mol^{-1}$	$S_m^{\ominus}(298K)/J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
$H_2(g)$	—	130.67
$O_2(g)$	—	205.10

$H_2O(l)$	−285.85	70.082
$CO_2(g)$	−393.42	213.76
HCOOH(l)	−416.43	138.072

[(1) 不能,(2) 能]

10. 在超电势不大时,电极界面的等效电阻 r 与超电势存在下列关系:$\eta = Ir$(相当于欧姆定律)。已知 $j^0(Pt|H_2) = 7.9\times10^{-4}\ A\cdot cm^{-2}$,$j^0(Hg|H_2) = 0.79\times10^{-12}\ A\cdot cm^{-2}$,请分别计算两种电极界面的等效电阻 r。　[33Ω,33 GM]

11. 从含 Fe^{2+} 溶液中的 Fe 表面析出 Fe 的速率 v 是电极电势 V 的函数,在电极表面积 $A = 9.1\ cm^2$、$[Fe^{2+}]_0 = 1.70\ mmol\cdot dm^{-3}$条件下,测得下列数据:

$v/pmol\cdot s^{-1}$	1.47	2.18	3.11	7.26
$-V/mV$	702	727	752	812

(1) 设 $\gamma_+ = 1$,计算 $j = 0$ 时之 $\varphi(Fe|Fe^{2+})$和该工作电势下的超电势 η;

(2) 设 $\beta = 0.5$,求 Fe^{2+}析出速率条件下的阴极电流密度 j_c;

(3) 由上述实验数据拟合 Tafel 方程,并求 β 及j^0。

[

$-V/mV$	$-\eta/mV$	$j/\mu A\cdot cm^{-2}$	$j_c/\mu A\cdot cm^{-2}$
702	84	0.031 2	0.032 4
727	109	0.046 2	0.046 9
752	184	0.065 9	0.066 3
812	194	0.154	0.154

$\beta = 0.363$,$j^0 = 0.009\ 97\ \mu A\cdot cm^{-2}$]

24 电化学应用的若干专题

通过电化学热力学及动力学的学习，初步掌握了这方面的基本原理，现将这些原理结合起来去认识一些实际的电化学问题，如腐蚀、电解、化学电源、电化学合成等，使对电化学科学的发展及在自然科学及生产实际中的作用能有进一步的了解。

§24.1 金属腐蚀

金属腐蚀是普遍存在的现象，全世界每年由于腐蚀而损失的金属约相当于其年产量的20%～30%。金属腐蚀的危害不仅在于金属材料本身，更严重的是由这些金属制成的设备，特别是严重的腐蚀发生在金属结构的个别关键性部位，从而使设备毁坏，出现恶性事故，如孔蚀可造成气体管道与锅炉的爆炸，应力腐蚀可引起飞机的坠毁或汽车转向系统的失灵，因此，金属腐蚀与防腐始终是电化学研究的重要课题。

24.1.1 金属腐蚀热力学

除贵金属外，许多金属暴露在大气中(H_2O, O_2…)会发生腐蚀，如铜在大气中存放生“铜绿”，铁在大气中则会生锈，说明在一定条件下这些金属处于热力学不稳定状态。因此要了解腐蚀现象，必须分析金属为什么在一定条件下会发生腐蚀，而在另一些条件下不发生腐蚀，φ - pH 图是研究腐蚀的一个基本方法，今以 Fe - H_2O 体系为例。

Fe 与 H_2O 体系可能发生的反应及平衡方程式列于表24.1.1及图24.1.1。

这些反应可分为三类：

第一类：H^+ 不参加、而有电子得失的反应，如①、②，在 φ - pH 图上是一组与 pH 轴平行的水平线，线上所标 0、-2、-4、-6 分别表示[Fe^{2+}]为 10^0、10^{-2}、

10^{-4}、10^{-6} $mol \cdot dm^{-3}$。

表 24.1.1 298 K、$p^{\ominus}$，$Fe-H_2O$ 体系反应平衡关系式

反应式	平衡关系式
	有关 H_2O、H_2、O_2 的反应平衡
(a) $H_2 = 2H^+ + 2e^-$	$\varphi/V = -0.0592pH - 0.0296\lg(p_{H_2}/p^{\ominus})$
(b) $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$\varphi/V = 1.228 - 0.0592pH + 0.0148\lg(p_{O_2}/p^{\ominus})$
(c) $H_2O = H^+ \ OH^-$	$pH + pOH = 14$
	有关 Fe、H_2O 体系的平衡
① $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	$\varphi/V = -0.44 + 0.0296\lg([Fe^{2+}]/mol \cdot dm^{-3})$
② $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$	$\varphi/V = 0.771 + 0.0592\lg([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$
③ $3Fe^{2+} + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e^-$	$\varphi/V = 0.98 - 0.236pH + 0.0886\lg([Fe^{2+}]/mol \cdot dm^{-3})$
④ $2Fe^{2+} + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^-$	$\varphi/V = 0.728 - 0.177pH - 0.0592\lg([Fe^{2+}]/mol \cdot dm^{-3})$
⑤ $2Fe^{3+} + 3H_2O = Fe_2O_3 + 6H^+$	$\lg([Fe^{3+}]/mol \cdot dm^{-3}) = -0.723 - 3pH$
⑥ $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^-$	$\varphi/V = 0.085 - 0.0592pH$
⑦ $Fe + 2H_2O = HFeO_2^- + 3H^+ + 2e^-$	$\varphi/V = 0.493 - 0.0886pH + 0.0296\lg([HFeO_2^-]/mol \cdot dm^{-3})$
⑧ $3HFeO_2^- + H^+ = Fe_3O_4 + 2H_2O + 2e^-$	$\varphi/V = -1.819 + 0.0295pH - 0.0886\lg([HFeO_2^-]/mol \cdot dm^{-3})$
⑨ $3Fe_3O_4 + H_2O = 3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$	$\varphi/V = 0.221 - 0.0592pH$

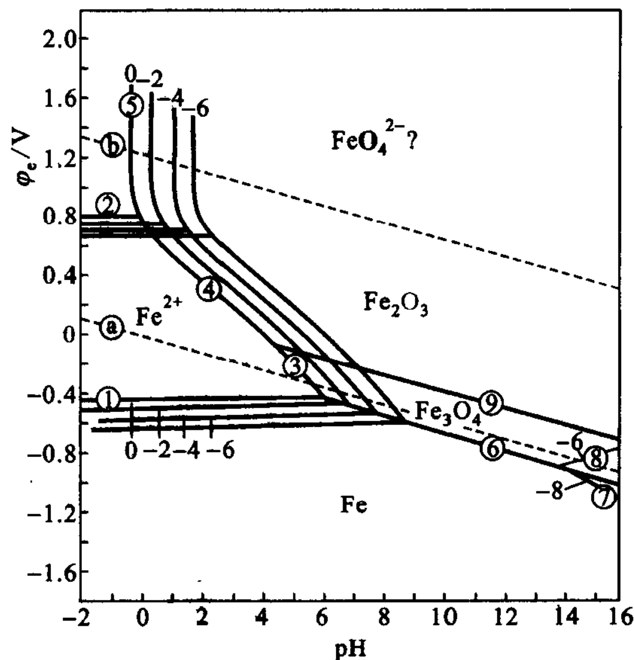


图 24.1.1 $Fe-H_2O$ 体系的 $\varphi-pH$ 图

第二类：有 H^+ 参加、有电子得失的 Fe 的各种存在形式的化学反应，如③－⑧，在 $\varphi-pH$ 图上表示为斜线。

第三类：没有电子得失和 H^+ 参加的反应，如⑤表现为一组与 φ 轴平行的竖线。

另外，a 线及 b 线是 H_2、O_2 平衡分压各为 $p^\ominus$ 时的 φ - pH 关系。

根据物质的稳定性及反应的可能性，从图 24.1.2 可得如下的一些规律。

对于氧还反应：　　$Ox + \nu_e e^- \rightleftharpoons R$

电势高于平衡线时，氧化态稳定；电势低于平衡线时，还原态稳定。

如果两个氧化还原对同时存在，对电势较高的氧化还原对Ⅰ，发生还原反应：$Ox_{Ⅰ} \rightarrow R_{Ⅰ}$；对电势处在较低的氧化还原对Ⅱ，发生氧化反应：$R_{Ⅱ} \rightarrow Ox_{Ⅱ}$，体系的电势将处于Ⅰ、Ⅱ线之间。

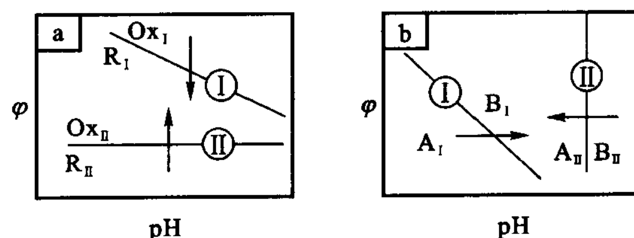


图 24.1.2　物质的稳定性和反应可能性

对于酸碱反应：pH 低于平衡线时，酸性态 A 稳定；pH 高于平衡线时，碱性态稳定。如果有两个酸碱体系同时存在，相当于有两条平衡线Ⅰ、Ⅱ，则可能发生如下反应，对 pH 较低的酸碱体系Ⅰ：$A_{Ⅰ} \rightarrow B_{Ⅰ}$ 对 pH 较高的酸碱体系Ⅱ：$B_{Ⅱ} \rightarrow A_{Ⅱ}$，体系 pH 将处于Ⅰ、Ⅱ两线之间。

根据上述一般的原则，对 $Fe - H_2O$ 体系的 φ - pH 图，不难分析各部位的腐蚀倾向。

如 b 线在水平线②之上，故 O_2 能把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，a 线在水平①之上，故 H^+ 能把 Fe 氧化成 Fe^{2+}。由上可见，在低 pH 条件下（即在酸性介质中）处于腐蚀区。

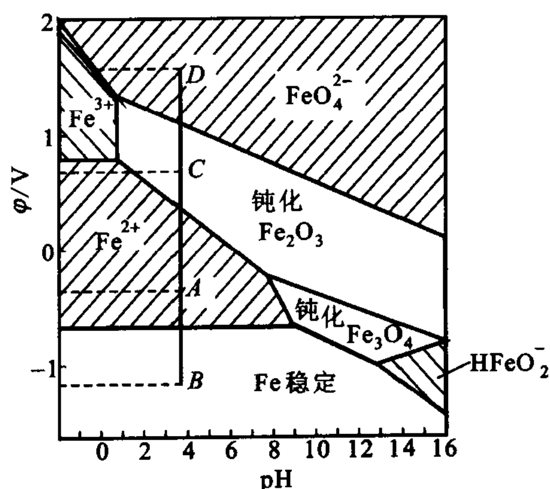


图 24.1.3　铁腐蚀及免蚀、钝化区示意图

图 24.1.1 中标有 Fe 的区域，Fe 能稳定存在，因为即使金属铁被腐蚀（溶解）时，其产物浓度不可能大于 10^{-6} mol·dm^{-3}，铁的腐蚀可忽略不计，这一区域称为免蚀区（又称稳定区）。

标有 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 的区域，尽管可能发生反应③、④，但由于形成不溶性 Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 被膜，如

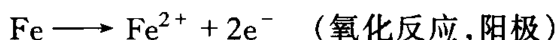
能致密地覆盖于 Fe 表面，则可能阻止铁的进一步腐蚀，即虽有腐蚀的倾向，但由于受到保护使氧化过程难以为继，该区域为钝化区。如把铁丝浸入大于 65% 的浓硝酸时，可以观察到在短期内出气后腐蚀就突然停止了，这时如把铁丝取出重新放入稀硝酸中，铁丝已不再溶解，因为铁丝处在钝化状态。值得指出的是，钝化区仍是热力学上存在腐蚀倾向的区域，不过是表面被致密的氧化物被膜所覆盖，阻滞了腐蚀过程。但是，如果表面形成疏松的被膜，则腐蚀照样进行，甚至会因孔蚀使危害更严重。

根据以上分析，可将 $Fe-H_2O$ 的 φ－pH 图的腐蚀倾向标在图 24.1.3 中。

24.1.2 金属腐蚀动力学

从 φ－pH 图上讨论了金属在一定的 pH 水溶液中腐蚀的可能性问题，这是腐蚀热力学。实际上，还涉及到腐蚀速率即动力学问题，以下先以 $Fe-H_2O$ 体系为例进行动力学分析。

将铁浸在除去 O_2 的盐酸（[HCl] = 1 mol·dm^{-3}）中，发生二个反应：


$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ （氧化反应，阳极）


$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ （还原反应，阴极）

这是二重电极，分别作阳极及阴极极化曲线，如图 24.2.4。

根据极化规律 $\eta j > 0$，

阳极：$\eta_{Fe} > 0$，则 $j_{Fe} > 0$；

阴极：$\eta_H < 0$，则 $j_H < 0$。

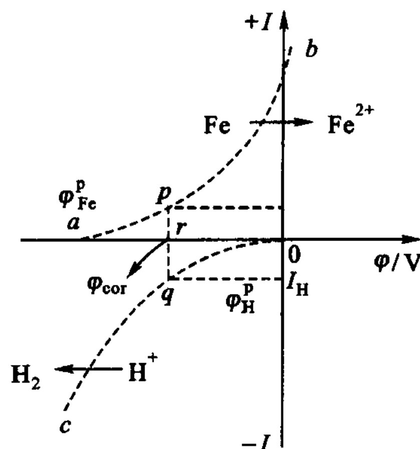


图 24.1.4 Fe|HCl 二重电极的阳极、阴极极化

由于上述体系并未与外电路接连，腐蚀体系是短路的，即是自驱动电池，电池端电压为零，且其净电流 $j_{总} = 0$，即

$$j_{总} = j_{Fe} + j_H = 0 \text{ 或 } j_{Fe} = -j_H = j_{cor}$$

相当于图 24.1.4 中之 r 点，$r_p = r_q \approx -0.25$ V，这时的 j_{Fe} 就是 Fe 在该条件下的腐蚀速率，或称腐蚀电流密度 j_{cor}。此时，r 点的电势是 Fe|HCl 电极的静态电势，或称自腐蚀电势。

下面研究腐蚀速率受哪些因素的影响。

根据 Butler－Volmer 方程而得到的式(23.6.1)及式(23.6.3)，分别写出阴极超电势 η_c 及阳极超电势 η_a 的方程。

$$\eta_a = \frac{RT}{F\alpha_a} \ln \frac{j_a}{j_a^0} \tag{24.1.1}$$

$$|\eta_c| = \frac{RT}{F\alpha_c}\ln\frac{|j_c|}{j_c^0} \tag{24.1.2}$$

上二式中以二重电极的 α_a、α_c 代替单一电极的 β_a 及 β_c。

电池的电势可表示如式(23.9.1)那样：

$$V = \varphi^p - \eta_a - |\eta_c| - IR_{溶液} \tag{24.1.3}$$

一般情况下，可假定金属表面发生阳极与阴极反应的两部位之间的溶液电阻为零，φ^p 是自腐蚀电池的平衡电势，且前面曾提到对自驱动电池的腐蚀体系(即短路)其电池端电压 $V=0$，将式(24.1.1)及式(24.1.2)代入式(24.1.3)：

$$0 = \varphi^p - \frac{RT}{\alpha_a F}\ln\frac{j_a}{j_a^0} - \frac{RT}{\alpha_c F}\ln\frac{j_c}{j_c^0} \tag{24.1.4}$$

因为 $j_a = |j_c| = j_{cor}$，即得

$$\frac{1}{\alpha_a}\ln\frac{j_{cor}}{j_a^0} + \frac{1}{\alpha_c}\ln\frac{j_{cor}}{j_c^0} = \frac{F\varphi^p}{RT} \tag{24.1.5}$$

$$j_{cor} = j_a^{0[\alpha_c/(\alpha_a+\alpha_c)]} j_c^{0[\alpha_a/(\alpha_a+\alpha_c)]} \exp\left(\frac{\alpha_a\alpha_c}{\alpha_a+\alpha_c}\frac{F}{RT}\varphi^p\right) \tag{24.1.6}$$

由式(24.1.6)可知，影响腐蚀速率的是组成自腐蚀电池的平衡电势及交换电流密度 j_a^0、j_c^0，而两者影响 j_{cor}的程度也是不同的，以锌腐蚀为例分析如下。

先看 φ^p 之影响。设 $\alpha_a=\alpha_c=0.5$，取 $\varphi^p\approx 1.5$ V，当其变为 $\varphi^p/2$ 时，腐蚀速率之改变值 Δj_{cor}为

$$\frac{j_{cor,1}}{j_{cor,2}} = -\exp\left[\left(\frac{\alpha_a\alpha_c}{\alpha_a+\alpha_c}\right)\left(\frac{F}{RT}(\Delta\varphi^p)\right)\right]$$
$$= \exp\left[\left(\frac{0.5\times 0.5}{1}\right)\left(\frac{96\ 500}{8.314\times 298}\right)\frac{1.5}{2}\right] = 1\ 484$$

即 $\Delta\varphi^p\approx 0.75$ V，腐蚀速率增加 1000 多倍。

再看交换电流密度的影响。已知在不纯的锌上析出 H_2 的 $j_{Zn}^0 = 1\ A\cdot m^{-2}$，在汞齐化锌表面析出氢的 $j_{Zn-Hg}^0 = 10^{-6}\sim 10^{-8}\ A\cdot m^{-2}$，则

$$\frac{j_{cor,Zn}}{j_{cor,Zn-Hg}} = [(j_a^0)^{[\alpha_c/(\alpha_a+\alpha_c)]}]^{-1} = [(10^{-8})^{[0.5/(0.5+0.5)]}]^{-1} = 10^4$$

即不纯的锌上之腐蚀速率较汞齐化锌上之腐蚀速率大 10^4 倍，这就是电池中的锌极金属往往将其汞齐化，以保持最低的腐蚀速率的原因。

以上是考虑 φ^p 及 j^0 对腐蚀速率方面的影响，可以看出，改变 j^0 值的影响将比 φ^p 之改变效果显著，同时说明必须从热力学和动力学两个方面去取得完整的认识。

24.1.3 金属腐蚀与防护

一、阴极保护法

参考图 24.1.5,当在 Fe－H_2O 体系的 φ－pH 图中处于腐蚀区 A 点时,进行阴极极化,使其电势降低至免蚀区的 B 点,铁由腐蚀状态进入热力学的稳定状态,腐蚀停止,具体办法是用导线将金属设备接到外设直流电源的负极上,辅助电极接到电源的正极上,即可达到阴极极化的目的。

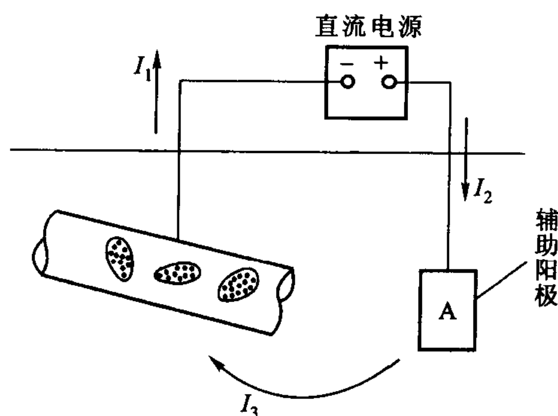


图 24.1.5 阴极保护示意图

二、阳极保护法

该法是将处于腐蚀区的金属进行阳极极化,使其电势移至钝化区变为钝化状态,具体办法是将被保护的设备与外接直流电源的正极相接,阳极保护的关键是使金属表面建立钝化并维持钝化状态,使金属设备得以保护。如由于阳极极化建立不起钝化态,则非但不能保护设备,反而会使金属加速腐蚀。要达到钝化的目的,除材料本身的特性外,还与钝化时的条件(钝化电势、钝化电流密度等)有关,这也就是研究工作的内容。阳极保护的优点是省电,钝化电流密度往往是很小的。

三、缓蚀剂保护

许多有机化合物(如胺类、吡啶、喹啉、硫尿及其类似化合物)及无机化合物(如磷酸盐、铬酸盐)能在金属表面发生较强的化学吸附,从而降低了交换电流密度 j_c^0、j_a^0,这种通过添加少量的、能阻止或减缓金属腐蚀速率的物质以保护金属的办法即为缓蚀剂保护法。如盐酸中加入少量苯胺,铁片的腐蚀受到明显的抑制;又如碳钢贮水槽中在水气接界面处常因水线腐蚀而生红锈,若在水中加入少量磷酸钠,则红锈的生成可大大减弱。目前,针对缓蚀体系(金属及介质)的不同

已有一系列工业生产的缓蚀剂牌号，如“若丁”，其主要成分是二邻甲苯硫脲，当在酸液中加入0.4%“若丁”缓蚀剂，能大为改善酸浸工艺的效果和条件。

此外，在金属防护方面尚有覆盖层保护法，即在金属和介质间用涂层（油漆、搪瓷、高分子材料、电镀……）隔开，避免组成腐蚀电池等。

由于腐蚀的种类很多，如异类金属接触处的电偶腐蚀，孔蚀、侵蚀（流体）……，他们发生腐蚀的起因不同，因而防腐的办法也不相同。

尽管电化学的研究对腐蚀问题提供了许多基本规律，但腐蚀问题还涉及冶金学、材料科学……，只有通过对这些领域的综合研究才能有所突破，但无论如何，电化学仍是研究腐蚀问题的一个极为主要的途径。

§24.2　化学电源

化学电源是一种将化学能直接转换为电能的贮能或换能装置，由于其稳定可靠，便于移动和携带，对环境污染较小，在工农业、交通运输、通讯、国防及人民生活中得到广泛应用，而且越来越受到重视，是电化学研究的一个极为重要的方向。

化学电源大致可分为原电池（一次电池）、蓄电池（二次电池）、燃料电池、太阳能电池、光电化学电池，作为化学电源其重要指标是能量密度和功率密度。

理论能量密度是指每小时每千克参与反应的活性物质所能提供的能量，如电流强度 I（库仑/秒，C/s）。每小时提供 $1F$ 电量，以安培小时（A·h）计的电能应为 96 500/3 600 A·h＝26.8A·h。对铅酸蓄电池，每提供 $1F$ 电量所消耗的活性物质为 $\frac{1}{2}(m_{Pb}+m_{PbO_2})+m_{H_2SO_4}=0.321\ 2\ \mathrm{kg/mol}$，开路电压为 2.0 V，则理论能量密度为

$$\frac{26.8\times 2.0}{0.321\ 2}\ \mathrm{W\cdot h/kg}=167\ \mathrm{W\cdot h/kg}$$

实际上，由于不是所有活性物质均参与放电，硫酸的贮量比理论值为高，加上所有极板架、接线柱、外壳等附加质量，实际能量密度仅为 15～40 W·h/kg。

功率密度是指输出功率与电池的质量或体积比，以 W/kg、W/dm^3 表示，功率即输出能量的速率，因此功率密度是单位质量（或体积）电池输出能量的速率，一个电池其能量密度高，但其功率密度可能不一定高，因为放电时的超电势大小不同。

因此，评价一个电池的效率应综合评价其能量密度及功率密度，当然还应该是寿命长（对蓄电池）、制作工艺简单、成本低等。

24.2.1 铅酸蓄电池

作为能量贮存器的蓄电池应是：(1) 参与反应的物质全部放在一个电池壳里，而不像燃料电池那样来自外部的燃料罐中；(2) 反应可任意地正向和逆向进行；(3) 必须可循环充电达数千次。

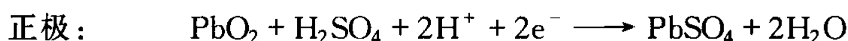
铅酸蓄电池是当今普遍应用的蓄电池之一，具有电动势高、大电流放电、使用温度范围宽、性能稳定、价格低廉、原材料来源丰富等优点。

铅酸蓄电池是以海绵铅作负极，PbO_2 为正极，硫酸(相对密度为 1.25～1.28)作电解液，电池的表达式为

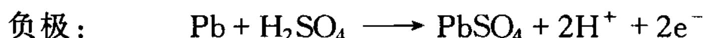


$$\oplus Pb|PbO_2|PbSO_4|H_2SO_4|PbSO_4|Pb\ \ominus$$

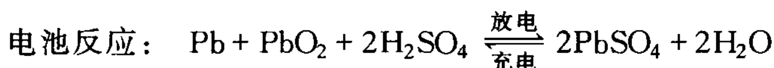
放电时之电池反应为



正极： $PbO_2 + H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$



负极： $Pb + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + 2H^+ + 2e^-$



电池反应： $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$

其电池电动势为 2.05～2.1 V，根据 Nernst 公式，

$$E = 2.04\ V + \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}^2 a_{SO_4^{2-}}) \qquad (24.2.1)$$

其充放电的电池端电压 V 与时间 t 曲线示意于图 24.2.1。

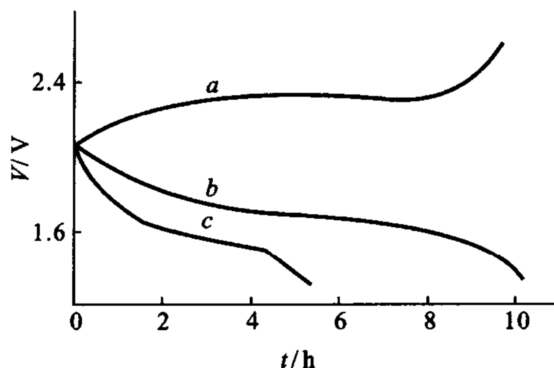


图 24.2.1 铅酸蓄电池的恒电流充电和放电曲线

(a) 充电曲线，电池电势比平衡电势高；

(b) 放电曲线，电池电势较平衡电势低；

(c) 放电曲线，电流比(b)中大一倍，由于极化增加，故电池电势更低。

根据 §23.9 介绍的有电流通过时的电池电势的原理，不难看出 $V-t$ 曲线中，电池放电时工作电压一定低于其电动势，放电电流越大，降低得越多，而充电时之端电压一定高于其电动势。

铅酸蓄电池还有一种自放电现象：$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4\downarrow + H_2\uparrow$。这既消耗了活性物质 Pb 和 H_2SO_4，同时 H_2 的积累有造成爆炸的危险，如果电极中存有氢超电势低的杂质，将引起严重的自放电。

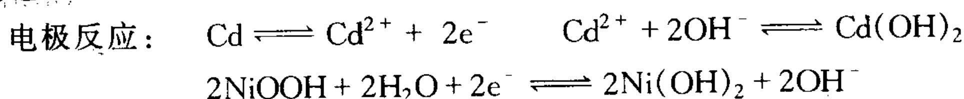
随着放电的进行，H_2SO_4 溶液变稀，扩散速率减慢，扩散超电势增加。生成的硫酸铅是绝缘体，故电阻增加，欧姆电位降增大，且随着放电时间延长，这种影响越严重，以至端电压急剧下降，因此，一般在放电截止电压 1.8 V 之前必须进行充电。除此之外，尚有 $PbSO_4$ 微晶颗粒长大，以致在充电时不能全部复原，也严重影响电池容量，因此，铅酸蓄电池应经常保持在充足电的状态下，即使不使用时也应定期进行充电。铅酸蓄电池的发展方向主要是在轻量高能化及免维护密封化。

24.2.2　新型蓄电池

目前市场上已投入使用的还有镍镉电池、银锌电池等，正在加速研制的尚有锂电池、全钒流体电池等，简要介绍如下。

镍镉电池　　$Cd|KOH(aq)|NiOOH$

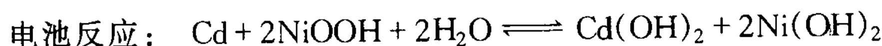
电极反应：



$$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e^- \qquad Cd^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2$$

$$2NiOOH + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$$

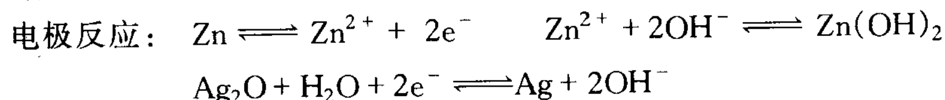
电池反应：



$$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

银锌电池　　$Zn|KOH(aq)|Ag_2O|Ag$

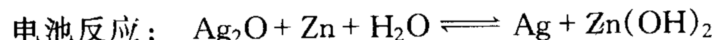
电极反应：



$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^- \qquad Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2$$

$$Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Ag + 2OH^-$$

电池反应：

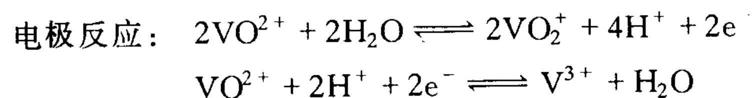


$$Ag_2O + Zn + H_2O \rightleftharpoons Ag + Zn(OH)_2$$

银锌电池轻而小，又适于大功率放电，但由于使用贵金属而价格高。

全钒电池

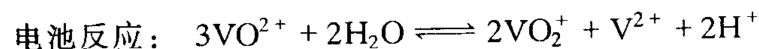
电极反应：



$$2VO^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2VO_2^+ + 4H^+ + 2e^-$$

$$VO^{2+} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$$

电池反应：



$$3VO^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2VO_2^+ + V^{2+} + 2H^+$$

由于两极只有一种金属构成的离子，理论上可无限期反复使用，没有任何有害物质生成，是一种理想清洁的绿色能源。我国钒资源丰富，是值得研究发展的一个方向。

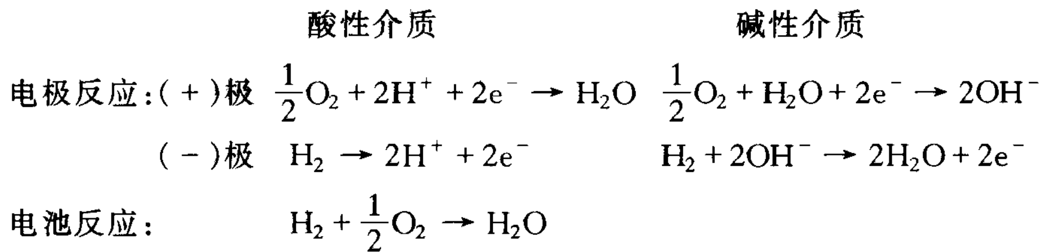
锂电池　锂是诸金属中具有质量轻、Li/Li^+ 电极标准电极电势最负，导电性和机械性能良好等卓越优点，自 20 世纪 80 年代以来是研究的热点之一，作为二次电池先后提出了锂/二硫化钼、锂/钒氧化物、锂/二氧化锰等方案。90 年代以来，人们又提出采用特殊碳材料代替金属锂作负极配以嵌锂为正极材料，在充放

电过程中，通过锂离子在正负极间往返嵌入与脱嵌贮存和释放电能，这是正在研究中、可望很快成功的电池之一。

24.2.3 燃料电池

燃料电池是燃料在电池中进行氧化而产生电能的装置。该装置是把化学物质(燃料及氧气)不断输送到电池内，不像前面介绍的蓄电池是将活性物质贮存在电池内，而且燃料电池的电极金属不因电化学反应而被消耗或产生，它是起接收或输送电子的作用，并可能对电化学反应起催化作用。一般热机的效率较低，如蒸气机仅为 0.1，内燃机为 0.4，而燃料电池由于不是通过热机转化能量，因而其化学能转化效率可达 0.8。由于燃料电池是十分清洁的发电装置，因此它将成为重要的发电手段服务于人类。

以 H_2-O_2 燃料电池为例，



	酸性介质	碱性介质
电极反应：(+)极	$\frac{1}{2}O_2+2H^++2e^-\rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2+H_2O+2e^-\rightarrow 2OH^-$
(−)极	$H_2\rightarrow 2H^++2e^-$	$H_2+2OH^-\rightarrow 2H_2O+2e^-$

电池反应：$H_2+\frac{1}{2}O_2\rightarrow H_2O$

其能量转化效率应为

$$\eta_{\max}=\frac{\Delta_r G_m}{\Delta_r H_m}=\frac{-228.72\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{-241.95\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.95$$

当然，实际转化效率比 $\eta_{\max}$为低，约为 0.72。

根据§23.9 中所述，电池在放电时的实际端电压 V 为

$$V=\varphi^{p}-\eta_a-|\eta_c|-IR$$

如活化超电势 η_{cT}应为：$\eta_{cT}=-\frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{I}{I^0}$

扩散超电势 η_D 应为：$\eta_D=\frac{RT}{F}\ln\frac{I_d-I}{I_d}$

因此，电池的功率 P 应为

$$P=VI=I\varphi^{p}-I\frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{I}{I_a^0}-I\frac{RT}{\beta F}\ln\frac{I}{I_c^0}-I\frac{RT}{F}\ln\frac{I_d-I}{I_d}-I^2R \tag{24.2.2}$$

因 $I=Aj$，$I^0=Aj^0$，由式(24.2.2)可知，要提高燃料电池的功率，主要应提高两电极的交换电流密度 j^0(电催化性能)，加大极限电流密度 j_d(更好的扩散性能)，减少溶液的电阻 R。

目前，常用的 H_2-O_2 燃料电池如下。

离子交换膜燃料电池：正负极电极金属为贵金属催化剂(Pt,Pd)与导电金属网制成，再分别压在离子交换膜两侧，结构紧凑，排水容易，工作电压约 0.8 V，工作温度 40～60℃。主要缺点是膜内阻高，放电时引起过热、穿孔或干死、成本高。

毛细膜燃料电池：负极金属为镍粉和 Pt、Pd 烧结而成，或由 Ni_2B 制作而成，正极由有效面积很大的银作为电极金属，电解液为高浓度的 KOH，隔膜为石棉膜或钛酸钾膜，工作电压约 0.95 V，工作温度 60～95 ℃。该电池成本低，功率密度高，已在航天飞机上使用。

此外，尚有全氟磺酸型离子交换膜燃料电池，它的工作寿命更长。

燃料电池技术最新研究的方向是采用固体无机物为电解质，在高温下工作。熔融碳酸盐类燃料电池工作温度约 600 ℃，固体氧化物电解质燃料电池工作温度约 1 000 ℃。直接用天然气作燃料，能量利用率更高。

24.2.4 光电化学电池

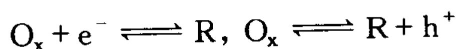
有效地利用光能(如太阳能)转变为电能是十分诱人的方向，光电化学电池是实现这一目标的现实而又有广阔前景的途径。

早在 1839 年，法国科学家 Becquerel 就进行了光电化学电池的研究，他提出的一种光化学电池为 Ag|AgCl|HCl(稀)|Pt，当 Ag－AgCl 电极受光照射时，电流计里就有电流通过，表示有光能转换成电能。

光电现象大致可分为两类：(1) 光生伏打效应，即光照射界面而产生电的现象；(2) 光生伽伐尼效应，是电解质溶液里的染料受光照射被激发，与电极金属表面接触把能量传给电极产生光电流现象。

怎样利用上述光电现象设计光电化学电池？首先必须了解半导体与导体接触界面现象。

金属或电解质溶液导体里的电荷密度很高，没有分得很清楚的能级，故能带的弯曲均在半导体之内，CB 为半导体的导带、VB 为价带，E_F 为半导体与金属的 Fermi 能级，E_{redox}是电解质溶液与半导体的氧化还原电势，平衡时相等，光照下在半导体界面产生两种载流子：电子 e^- 和空穴 h^+，它们都可参加通过相界面的电荷传递，为此，原只有电子参与的电化学反应应改写为有 e^- 和 h^+ 共同参与的反应，即



$$O_x + e^- \rightleftharpoons R,\ O_x \rightleftharpoons R + h^+$$

研究光电化学行为就必须了解电子和空穴的浓度以及产生的电子电流密度及空穴电流密度。

光照射后，Fermi 能级发生了变化，从而产生电动势 V 或 V'，其大小与所选

氧化还原对 A/A^- 或 D/D^+ 的 E_{redox} 有关，只要在外电路接一负荷，就会有电流通过，实际就构成了光电化学电池。

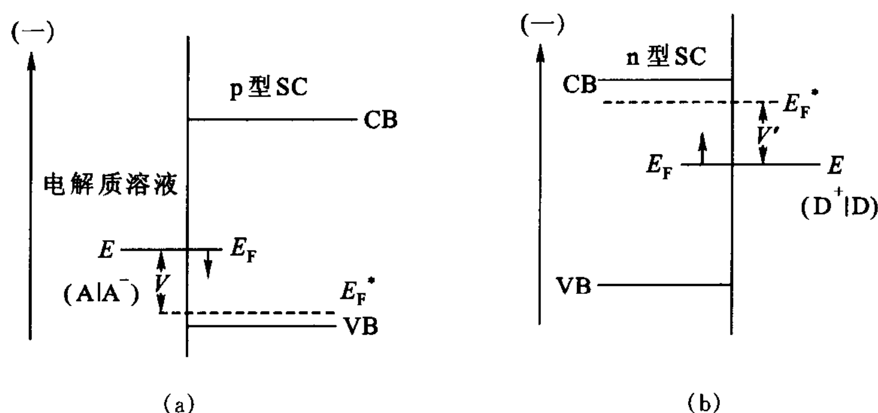


图 24.2.2 光照下半导体 Fermi 能级的改变与光电动势，E_F 是光照下的 Fermi 能级

图 24.2.3 及图 24.2.4 是根据上述原理构制的光电化学电池及光助水分解光电化学电池。在这里，半导体的光效应主要靠少数载流子，即 p 型半导体靠电子，n 型半导体靠空穴。在 p 型半导体作光阴极组成的光助水分解光电化学电池里，光阴极界面上产生的电子可以还原水制氢，辅助电极(一般为铂电极)上水被氧化产生氧；在 n 型半导体作为光阳极的光助水分解光电化学电池里，在半导体与电解质溶液界面上产生的空穴能氧化水制氧，电子通过外电路传递到辅助电极，还原水制氢。其电化学反应为：

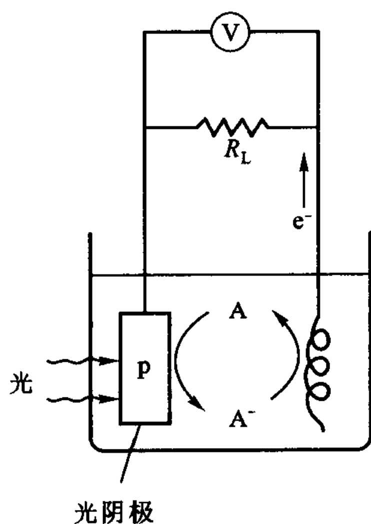


图 24.2.3 p 型半导体光电化学电池示意图

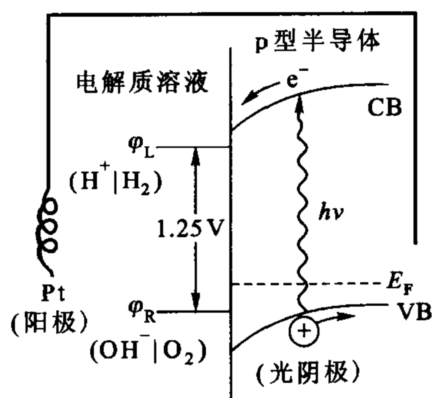
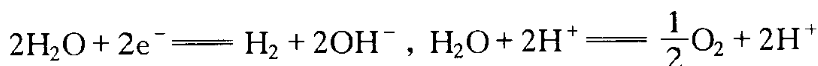


图 24.2.4 p 型半导体光助水分解能级示意图



$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-, \quad H_2O + 2H^+ = \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$$

光生伽伐尼效应构作光电化学电池，如 n 型半导体 SnO_2 不能吸收可见光，若在其表面涂上极薄(约 100 nm)的一层四苯基卟啉(TPP)染料则可吸收可见光形成激发态($P \xrightarrow{h\nu} P^*$)，此时 P^* 的电子能级必须在半导体的导带之上，才能使 $P^* \longrightarrow P^+ + e^-$(到半导体内部)得以进行，且应对半导体加正的偏压。对于 p 型半导体，则 $P \xrightarrow{h\nu} P^*$，P^* 之空穴能级必须在半导体的价带之下，然后 $P^* \longrightarrow P^- + \oplus$(到半导体之内)。

这一类电池，如 SnO 上涂 TPP 染料，在可见光照射下可产生 500～600 mV 的光电动势。

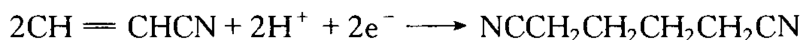
§24.3　电化学合成

电化学合成是指用电化学方法去合成化学物质。从热力学上看，只要氧化还原电势适当，则理论上是可行的。在水溶液中，出氧的平衡电势较合成物的氧化还原电势为正，则通过氧化合成目的物是可行的；出氢的平衡电势较合成物为负，则通过被氢还原合成目的物也是可能的，问题是可供调节的电势范围太窄(0～1.23 V)。但从动力学方面进行分析，如果在 $j \neq 0$ 的电流密度下进行，则必然存在超电势，这就提供了选择适当的电极材料的可能，使氢和氧的超电势足够大(如从 −2.0 V 到 3.0 V)，从而使合成物的氧化还原反应的电流密度较大而又不析出氢和氧。另外，还可采用非水溶剂。

电化学合成的优点主要有以下几方面：第一，热化学反应一般是在平衡条件下进行，主副反应共存，而电化学合成通过调节工作电压来控制反应方向，具有专一性。第二，电化学反应是通过调节超电势来控制反应速率，无需像热化学反应那样需在很高的温度下进行，一般在常温下即可。第三，可更好地选择所要得到的产品，特别是有些在电极界面上生成的活泼中间体尚未均匀地分散到溶液之前就与试剂反应，保证了很高的中间物浓度。第四，有些在热化学反应器中难于合成的化合物，在电化学反应器中能完成。第五，电化学反应用的试剂之一是电子，这是特别洁净的试剂，不会引进任何杂质，产品纯度也高。这些特点无疑是一般热化学反应所无法比拟的，这也是电化学合成在近几十年来迅速发展的原因。

下面是电化学合成举例。

一、丙烯腈还原为己二腈：



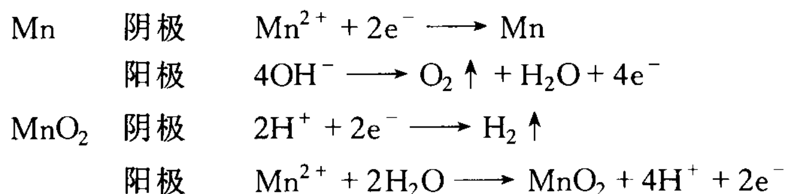
$$2CH = CHCN + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow NCCH_2CH_2CH_2CH_2CN$$

控制阴极电极电势小于 -1.75 V,可选用汞或铅阴极,因为它们的氢超电势很高,能抑制氢的析出,同时有相当大的电流密度。

二、氰化氢溴化是三聚氰胺合成中的原料。电极反应为阳极上的溴化:$HCN + Br^- \longrightarrow BrCN + \frac{1}{2}H_2 + e^-$,所用电解液为含 HCN 10%的 NH_4Br 水溶液,产率可达 90%,以钢为阴极、石墨为阳极,已达工业化规模。

三、成对电解法制备高纯度锰及微粒二氧化锰

应用广泛的锰(合成原料、炼钢用脱氧脱硫剂)及二氧化锰(干电池、电芯、铁淦氧磁性材料)过去分别于二个电解槽中生产,其电极反应为



Mn	阴极	$Mn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mn$
	阳极	$4OH^- \longrightarrow O_2\uparrow + H_2O + 4e^-$
MnO_2	阴极	$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow$
	阳极	$Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$

上述生产工艺耗电、有酸雾、且电极金属用铂,现改造为在同一电解槽中成对生产锰及二氧化锰,其主要电化反应为 $2Mn^{2+} + H_2O = Mn + MnO_2 + 4H^+$,阴极区产锰,阳极区产二氧化锰,中间以 H^+ 可透过的隔膜分开,且以 PbO_2 及 Ti 为电极金属。这可以大量节约电能,提高时空效率,减少工业化过程设备,生产成本也大幅度降低。

类似的工艺有乙醛酸的成对电解合成。在阴极,通过草酸电化学还原生成乙醛酸,阳极通过乙二醛氧化为乙醛酸,实现阴阳极获得同一产品。

采用电化学合成方法必须考虑以下因素:

(1) 电极反应的平衡电势,(2) 电极材料的稳定化,(3) 反应物能否被吸附、被溶解,(4) 交换电流密度 j^0 或适当的反应速率,(5) 其它反应干扰的可能性。

尽管如此,电化学合成法仍是值得大力推广应用的合成法。

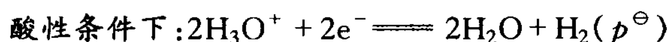
参考资料及课外阅读资料

1. 杨文治．电化学基础．北京:北京大学出版社,1982
2. 博克里斯 J O'M, 德拉齐克 D M 著．电化学科学．夏熙译．北京:人民教育出版社,1980
3. 方景礼,叶向荣,李莹．缓蚀剂的作用机理．化学通报,1992,6:5
4. 刘伟,童汝亭,王孟歌．铅酸蓄电池的发展．大学化学,1997,12(3):25
5. 陈敏元．有机合成型燃料电池．化学通报,1993,1:34
6. 波利斯科夫 Ю B. 光电化学太阳能转换．北京:科学出版社,1994
7. 田心棣．光电化学电池．化学通报,1983,5:28

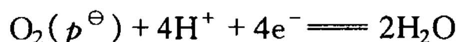
8. 张天高,童汝亭．半导体电池化学中的能量标度与溶液的费米能级．化学通报,1993,8:34
9. 江琳才．电合成．北京:高等教育出版社,1993
10. 顾登平,童汝亭．化学电源．北京:高等教育出版社,1993

习　题

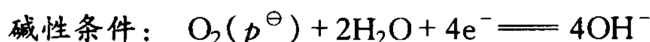
1. 金属腐蚀是氧化作用,今在不同的pH条件下,水溶液中有可能发生下列几种反应:



酸性条件下: $2H_3O^+ + 2e^- \Longrightarrow 2H_2O + H_2(p^\ominus)$



$O_2(p^\ominus) + 4H^+ + 4e^- \Longrightarrow 2H_2O$



碱性条件: $O_2(p^\ominus) + 2H_2O + 4e^- \Longrightarrow 4OH^-$

所谓金属腐蚀是指金属表面附近能形成离子浓度至少为 1×10^{-6} mol·kg^{-1}。现有如下6种金属:Au、Ag、Cu、Fe、Pb和Al,试问哪些金属在下列pH条件下会被腐蚀:

(1) pH=1,(2) pH=14,(3) pH=6,(4) pH=8

设所有活度系数均为1。已知:

$$\varphi^\ominus(Al^{3+}|Al) = -1.66\ V, \varphi^\ominus(Cu^{2+}|Cu) = 0.337\ V$$
$$\varphi^\ominus(Fe^{2+}|Fe) = -0.440\ V, \varphi^\ominus(Pb^{2+}|Pb) = -0.126\ V$$
$$\varphi^\ominus(Au^{3+}|Au) = 1.50\ V, \varphi^\ominus(Ag^{+}|Ag) = 0.799\ V$$

[(1) 析氢腐蚀时,Al、Fe、Pb,析氧腐蚀时,除Au外;(2) Al、Cu、Fe、Pb;(3) 析氢腐蚀时,Al、Fe;析氧腐蚀时,除Au外;(4) Al、Cu、Fe、Pb、Ag]

2. 当以标准甘汞电极(φ=0.280 2 V)为参比电极,298 K下测得浸于脱气酸溶液(pH=3.0)的铁的腐蚀电势 $\varphi_{corr} = -0.720$ V,由 $\ln(j/[j]) - \eta$ 的Tafel图测得直线斜率为18 V^{-1},若 $H^+ + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2$ 反应的交换电流密度 j^0 = 0.10 μA·cm^{-2},请计算以mg(Fe)·cm^{-2}·d^{-1}计的腐蚀速率。　　[0.28]

3. 以Ni为电极、KOH(aq)为电解液的可逆氢氧燃料电池,在298 K和 $p^\ominus$ 下稳定地连续工作,试回答下列问题:

(1) 写出电池表示式,电极反应,电池反应;

(2) 求一个100 W的电池,每分钟需要供给298 K、$p^\ominus$的氢多少体积?

已知该电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus\left(H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)\right) = -236\ kJ\cdot mol^{-1}$

(1 W=3.6 kJ·h^{-1});

(3) 该电池的标准电动势。

[(2) 6.21×10^{-4} m^3/min, (3) 1.228 8 V]

4. 将 CO 和 O_2 组成燃料电池,298 K 时,$CO+\frac{1}{2}O_2 = CO_2$,$\Delta_r H_m^\ominus = -283.0\ kJ\cdot mol^{-1}$,$\Delta_r G_m^\ominus = -257.1\ kJ\cdot mol^{-1}$,计算燃料电池的热效率。若利用 $T_1 = 1000$ K 及 $T_2 = 300$ K 二个热源工作,计算所作的功是燃料电池所作功的百分之几?

[90.8%,198.1 $kJ\cdot mol^{-1}$,77.0%]

第五篇

表面化学及胶体化学

在生产活动和自然环境里，常遇到一种或一种以上的物质在另一连续介质中分散的现象。例如，油漆是颜料粒子在油中的分散，浑浊的河水则常是泥沙在水中的分散。我们把这种由分散物质和分散介质构成的体系称为分散体系，被分散物质叫做分散相。胶体体系是分散体系的一种，只是它的分散度比较高，分散相的颗粒一般在 1 nm～0.1 μm。广义的胶体体系分散相颗粒大小范围为 1 nm ～10 μm。

根据胶体是高度分散的分散体系的特点，通常胶体化学包括以下三部分内容：胶体分散体系的物理化学，高分子物理化学，表面化学。

25 表面化学及膜化学

§25.1 分散体系

胶体是一种高度分散的分散体系，根据性质上的差别，可以把分散体系进行适当的分类。

按分散相质点的大小，可分为粗分散体系和胶体分散体系(见表25.1.1)。如果"分散相"小至1 nm以下，这就成为一般所称的"溶液"，此时分散相和分散介质之间已不存在宏观尺度上的界面。

表25.1.1 分散体系按分散相质点大小分类

名　称	质点大小	性　质
粗分散体系(悬浮体、乳状液)	>100 nm	热力学不稳定，动力学不稳定，透不过滤纸，扩散慢，一般光学显微镜下可见
胶体分散体系	100～1 nm	热力学不稳定(大分子溶液除外)，动力学稳定，能透过滤纸，扩散慢，超显微镜下可见
真溶液	<1 nm	均相系，热力学稳定，能透过滤纸，扩散快，超显微镜下不可见

按分散相和分散介质的聚焦状态，将分散体系分类如表25.1.2。

由于分散程度的增加，分散相的表面积增加很大，通常以单位体积内分散相的表面积(比表面)来代表"分散度"(A_0)，若总体积为 V，分散相的总表面积为 A，则

表 25.1.2　分散体系按分散相和分散介质的聚焦状态分类

分散相	分散介质	名　称	实　例
气　态	液　态	泡　沫	泡　沫
	固　态	固态泡沫	泡沫塑料、馒头
液　态	气　态	气溶胶	云、雾
	液　体	乳状液	石油中的水、牛奶
	固　态	凝胶(冻胶)	硅凝胶、珍珠
固　态	气　态	气溶液	烟、尘埃
	液　态	溶　胶	油漆、泥浆
	固　态	固体溶液	合金、有色玻璃

$$A_0=\frac{A}{V}$$

当把 1 cm^3 的立方体逐渐分割时，其分散度增加，当分散至边长为 1 nm 的颗粒，总表面能增加 10^7 倍，原来所忽略的表面效应对分散体系就至关重要了，这就是要特别研究表面现象的原因。

§25.2　表面 Gibbs 自由能和表面热力学基本方程

当外力影响很小时，液体总是趋向球形，如水银球、荷叶上的水珠等。体积一定的几何形状中，球体面积最小，因此，一定量的液体自其它形状变为球形时就伴随着表面积的缩小，也可以说液体表面有自动收缩的趋势。为什么有这种现象呢？

处在液体内的分子与表面层的分子的状况是不同的。前者所受邻近分子的作用力是对称的，相互抵消。而表面层分子不同，一方面受到体相内分子的作用力，又受到另一相(如气相，它的密度远低于液相)分子的作用力，如图 25.2.1(a)所示。表面分子所受的合力指向液体内部，因此在没有其它作用力的情况下，液体有缩小其表面积的趋势，如图 25.2.1(b)。当然，扩展其表面、增加表面分子数，即增加分散度时，就需对体系作功(W)，其大小与表面积之变化成正比，即此时除了 pV 功外，还需对体系作表面功 $\delta W=\gamma \mathrm{d}A$，根据式(2.6.10)—式(2.6.13)，表面热力学基本方程应为

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V+\gamma\mathrm{d}A+\sum_i\mu_i\mathrm{d}n_i \tag{25.2.1}$$

$$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p+\gamma\mathrm{d}A+\sum_i\mu_i\mathrm{d}n_i \tag{25.2.2}$$

$$dF = -SdT - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \tag{25.2.3}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \tag{25.2.4}$$

$$\begin{aligned}\gamma &= \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S,V,n_1,n_2,\cdots,n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S,p,n_1,n_2,\cdots,n_i} \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V,n_1,n_2,\cdots,n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p,n_1,n_2,\cdots,n_i}\end{aligned} \tag{25.2.5}$$

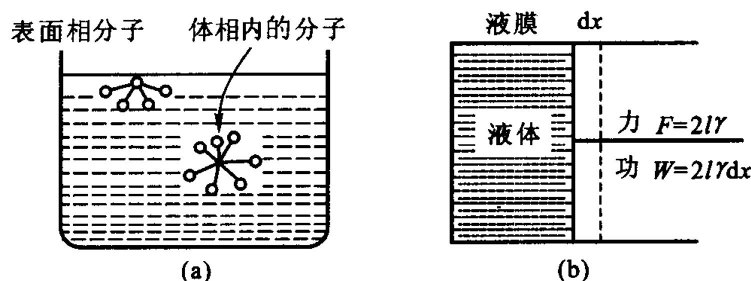


图 25.2.1

(a) 表面层中分子受力不匀示意图

(b) 表面有收缩的趋向，相当于单位长度受到了拉力，即“表面张力”

根据热力学基本方程，γ 是指热力学变量一定时，每增加单位表面积各相应的热力学函数之增量。例如，当温度 、压力、组成不变时，它是体系每增加单位表面对Gibbs自由能之增加，单位为 $\mathrm{J \cdot m^{-2}}$，故 γ 可称为“表面 Gibbs 自由能”或“表面自由能”。

γ 又称为表面张力。因为表面像一个弹性膜，有自动收缩的趋势，因此似乎液体表面层内存在一种力作用在“边界”线(实际的或假想的)上，其方向与表面平行，单位为 $\mathrm{N \cdot m^{-1}}$，即单位表面长度所受到的力，显然它的量纲因次与 $\mathrm{J \cdot m^{-2}}$ 是等同的。

作为表面能之 γ 与作为表面张力之 γ，其数量相同，因次相同，但其物理意义是不同的。有人认为，表面张力概念既不正确也不必要，有人认为表面能是表面分子处于张力状态的宏观表现。可把表面设想为如下的结构，

g 气 相
σ 表面相
l 液 相

当分子间距大于平衡距离时，分子间引力大于斥力，表面相的稀薄化使分子

处于张力状态，张力降低了分子从表面相向液相的扩散，直到平衡时，体系处于一定的表面张力状态。

Prigogine 和 Saraga 把稀释化的表面相当成分子和空位组成，若有 30% 空位，分子间距离增大约 20%，用统计力学方法计算 85 K 时 Ar 的表面张力和表面熵，结果如下。

表 25.2.1　85 K，Ar(l) 的表面热力学函数

热力学函数	表面无空位时	表面有 30%空位时	实验值
$\gamma/\mathrm{mJ\cdot m^{-2}}$	9	13.0	13.2
表面熵$/\mathrm{mJ\cdot m^{-2}\cdot K^{-1}}$	0.19	0.27	0.26

实验上测定 γ 是通过表面张力这个概念来实现的，常用毛细管上升法，如图 25.2.2 所示。

图 25.2.2(a)中表面张力对弯月面所施的向上的拉力是 $2\pi r\cdot\gamma\cos\theta$，重力($\pi r^2\rho gh$)将液柱向下拉，平衡时

$$2\pi r\gamma\cdot\cos\theta=\pi r^2\rho gh$$

$$\gamma=\frac{\rho ghr}{2\cos\theta}\qquad(25.2.6)$$

式中，ρ 为液体密度，g 为重力加速度，θ 为接触角。

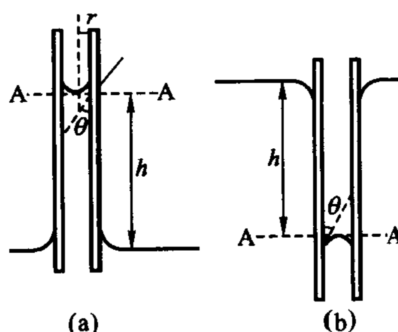


图 25.2.2　毛细管上升(a) 与下降(b)

以上讨论表面张力，是对气－液界面而言，气相是蒸气或空气。对于液－液体系，应为单位面积相界面上两相物质分子分别比相同数量的本相内部分子过剩的自由能之加和值，称为界面自由能。当从界面自由能角度来看，存在着一个有用的规则：两种相互饱和的液体之间的界面自由能等于此两种液体的表面自由能(气－液)之差，如

$$\gamma_{苯-水}(\text{测量值})=33.6\ \mathrm{mJ\cdot m^{-2}}$$

$$\gamma_{苯(以水饱和)-空气}=28.4\ \mathrm{mJ\cdot m^{-2}}$$

$$\gamma_{水(以苯饱和)-空气}=61.8\ \mathrm{mJ\cdot m^{-2}}$$

$$\gamma_{苯-水(计算值)}=[(61.8)-(28.4)]\mathrm{mJ\cdot m^{-2}}=33.4\ \mathrm{mJ\cdot m^{-2}}$$

无论从理论上还是从实际上，这个规则都是有根据的，而且是有实际作用的，它使不能直接测量的界面自由能可自实验求得。表 25.2.2 列出了一些常用体系的界面自由能及表面自由能。

表 25.2.2 一些常用体系的界面自由能及表面自由能

表面	t/℃	γ/mJ·m^{-2}	表面	t/℃	γ/mJ·m^{-2}
空气－水	20	72.75	水－汞	20	375
空气－苯	20	28.88	苯－汞	20	357
空气－乙醚	20	22.27	水－CCl_4	20	45.0
空气－乙醚	25	20.14	水－乙醚	55	8.1
空气－汞	20	486	水－苯	25	33.6
空气－铜(l)	1 200	1 160	水－丁苯	25	40.6
空气－铁(l)	1 500	950			

§25.3 液体压力与表面曲率的关系

日常生活中常遇到一些与液体表面有关的现象：为什么两块玻璃间若有些水，则两者间就会压得很紧？为什么某些液体若在毛细管中形成凸液面，则液面在毛细管中会下降？通过表面热力学讨论便能得到解释。

设有一处于大气压 p°、曲率半径为 r 之液滴，因表面分子受液滴内分子的吸引，存在一附加压力 Δp，液滴处于平衡，故有

$$p = p^\circ + \Delta p \tag{25.3.1}$$

根据表面自由能定义，对球形液滴，可得

$$G = 4\pi r^2 \gamma \tag{25.3.2}$$

液滴的收缩趋势改变的 dG 必为表面两边的压力差作功所平衡，即

$$dG = W(\text{表面功}) = 4\pi r^2 dr \Delta p \tag{25.3.3}$$

由此

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \tag{25.3.4}$$

若液滴不是圆球，则

$$\Delta p = \gamma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \tag{25.3.5}$$

上式中 r_1、r_2 分别为主曲率半径。式(25.3.4)和式(25.3.5)即为著名的 Laplace 公式。对于肥皂泡，因液膜有两个表面，故

$$\Delta p = \frac{4\gamma}{r}$$

以上推导是把液体有凸曲面的曲率半径 $r_{凸}$ 定为正值，若凹曲面时（如液体中悬浮气泡之界面），则可定义 $r_{凹}$ 为负值，即 $\Delta p<0$。总之，附加压力的方向总是指向曲面之球心。

思考题

(1) 试用液体曲面附加压力的观点解释：为什么液体在毛细管中形成凹液面时，液面会在毛细管中上升，而在管中形成凸液面时会下降？

(2) 玻璃管两端各有一大小不等的肥皂泡，当开启活塞使两泡相通时，两泡体积将如何变化？

(3) 为什么加沸石可防止暴沸？

§25.4 纯液体蒸气压与曲率的关系

由单组分体系热力学中蒸气压与外压的关系（§6.6）可知，液体分散成小滴后，由于附加压力 $\Delta p>0$，因此蒸气压会增加，根据 Planck－van Laar 方程：

$$\left[\frac{\partial \ln(p/p^{\ominus})}{\partial P}\right]_T=\frac{V_m^l}{RT} \tag{25.4.1}$$

若未分散前液体近于平面，液体所受压力及蒸气压分别为 P 和 p，分散成半径为 r 的小球后，则为 P_r 及 p_r，积分式(25.4.1)可得

$$RT\ln\frac{p_r}{p}=V_m^l(P_r-P)=V_m^l\Delta P=\frac{2\gamma}{r}V_m^l=\frac{2\gamma}{r}\frac{M}{\rho} \tag{25.4.2}$$

整理可得

$$\ln\frac{p_r}{p}=\frac{2\gamma M}{RTr\rho} \tag{25.4.3}$$

当 $\frac{\Delta p}{p}$ 很小时，

$$\ln\frac{p_r}{p}=\ln\left(1+\frac{\Delta p}{p}\right)\approx\frac{\Delta p}{p}$$

故式(25.4.3)可写成

$$\frac{\Delta p}{p}=\frac{2\gamma M}{RTr\rho} \tag{25.4.4}$$

从式(25.4.4)可见，液滴之蒸气压与半径 r 成反比，r 越小，p 越大，式(25.4.3)和式(25.4.4)均称为 Kelvin 公式。

根据 Kelvin 公式计算，20 ℃时平液面水蒸气压为 2.33 kPa，当分散成 10^{-7}cm的小水珠时蒸气压升至 6.88 kPa，由此不难理解，雷雨季节感到特别闷热，而人工降雨时必须提供半径较大的凝结核心，使水气形成雨滴落下。

§25.5 溶液表面吸附

对于纯液体，表面层的组成与内部是相同的，但对溶液则不然。

实验证明，α 和 β 两相接触时，交界处并非一个界限分明的几何面，而是一个界限很不清楚的薄层 σ，通常不超过 10 个分子厚，其成分和性质皆不均匀，成分连续变化，与 α 或 β 相也不相同，可示意如图 25.5.1。

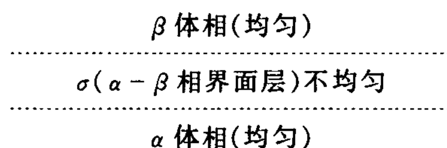


图 25.5.1 $\alpha-\beta$ 相界面示意图

对于气固界面上某种气体在固相表面发生气体的物理或化学吸附是容易界定的。由于溶液表面相与体相难于分离，其吸附问题必须采取其它方法。通常把溶液界面层与本体溶液的组成上有差别的现象称为表面发生了吸附作用(表面过剩)，若表面中溶质摩尔分数大于溶液本体者为正吸附，反之则为负吸附。

关于溶质吸附量 Γ_2 与溶液浓度 c_2、表面能 γ 之间的定量关系，由 Gibbs 吸附等温式：

$$\Gamma_2 = \frac{-a_2 \mathrm{d}\gamma}{RT\mathrm{d}a_2} \tag{25.5.1}$$

所表述，现证明如下。

为简明起见，设 β 相与表面层 σ 之间无物质交换，α 相与 σ 间有物质交换。现考虑表面层 σ 作为体系，其中含有物质的量为 n_1 的 Y_1、n_2 的 Y_2、…、n_i 的 Y_i…；表面层面积为 A；T、p 与体相一样，且维持恒定。以下是传统的热力学处理。

根据相界面热力学函数：

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum \mu_i n_i{}^\sigma = H^\sigma$$

取其全微分

$$\mathrm{d}U^{\sigma} = T\mathrm{d}S^{\sigma} + S^{\sigma}\mathrm{d}T + \gamma\mathrm{d}A + A\mathrm{d}\gamma + \sum\mu_i^{\sigma}\mathrm{d}n_i^{\sigma} + \sum n_i^{\sigma}\mathrm{d}\mu_i^{\sigma} = \mathrm{d}H^{\sigma}$$

表面相热力学基本方程为

$$\mathrm{d}U^{\sigma} = T\mathrm{d}S^{\sigma} + \gamma\mathrm{d}A + \sum\mu_i^{\sigma}\mathrm{d}n_i^{\sigma}$$

对比上二式,可得

$$S^{\sigma}\mathrm{d}T + A\mathrm{d}\gamma + \sum n_i^{\sigma}\mathrm{d}\mu_i^{\sigma} = 0$$

现 T、p 一定，

$$-\mathrm{d}\gamma = \sum\frac{n_i^{\sigma}}{A}\mathrm{d}\mu_i^{\sigma} \tag{25.5.2}$$

式(25.5.2)中的 n_i^{σ}/A 为表面层 σ 中单位面积内所包含的 Y_i 物质的量,可看成表面浓度,由于 σ 层的选取有一定的任意性,为此在相同的面积 A 选取体相(α 或 β 相)的体积,使体相中 $j\neq i$ 组分物质的量与表面相相等,比较 i 组分在表面相与体相中物质量的差别(超额),即

$$\Gamma_i = \left(\frac{n_i^{\sigma}}{A} - \frac{n_i^{\alpha}}{A}\right)_{\Gamma_{j\neq i}=0} \tag{25.5.3}$$

则

$$\frac{n_i^{\sigma}}{A} = \Gamma_i + \frac{n_i^{\alpha}}{A} \tag{25.5.4}$$

由于 Γ_i 是相对于 α 体相单位面积的 Y_i"过剩量",故只要 σ 层能把与 α 体相浓度不同的部分都包括进去,具体 σ 层的厚度是无关紧要的。由于已达相平衡, $\mu_i^{\sigma} = \mu_i^{\alpha} = \mu_i$,现将式(25.5.4)代入式(25.5.2),可得

$$-\mathrm{d}\gamma = \sum\Gamma_i\mathrm{d}\mu_i + \sum\frac{n_i^{\alpha}}{A}\mathrm{d}\mu_i \tag{25.5.5}$$

但对于 α 体相,根据 Gibbs - Duhem 公式,$\sum n_i^{\alpha}\mathrm{d}\mu_i = 0$,则

$$\mathrm{d}\gamma = -\sum\Gamma_i\mathrm{d}\mu_i \tag{25.5.6}$$

对二组分体系,$\mathrm{d}\gamma = -\Gamma_1\mathrm{d}\mu_1 - \Gamma_2\mathrm{d}\mu_2$,则

$$\Gamma_2 = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu_2}\right)_{T,p,\mu_1} \tag{25.5.7}$$

由于 μ_1 与 μ_2 是互相关联的,受 Gibbs - Duhem 公式 $n_1\mathrm{d}\mu_1 + n_2\mathrm{d}\mu_2 = 0$ 制约,在实践上仅改变 μ_2 而 μ_1 不变是行不通的。为此,可任意选定表面与体相之界面 SS′,如图 25.5.2(b)及(c),使表面相中的 $\Gamma_1 = 0$,对于溶质分子 Y_2 的表面超

额 Γ_2 则为

$$\Gamma_2 = -\left(\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\mu_2}\right)_{T,p,\Gamma_1=0} \tag{25.5.8}$$

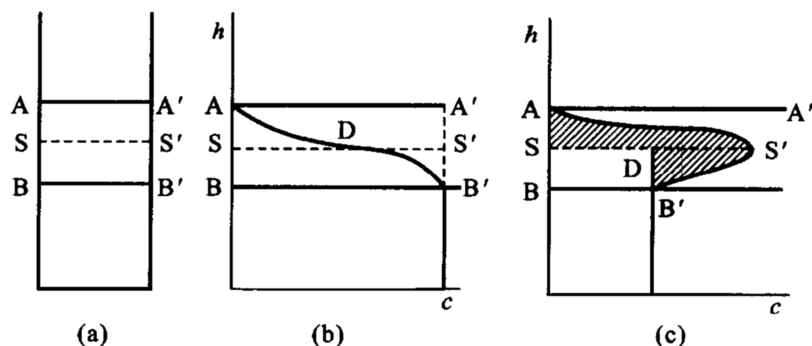


图 25.5.2 溶液表面吸附量示意图

相平衡时，$\mu_2^\sigma = \mu_2^\alpha = \mu_2^\ominus + RT\ln a_2$代入式(25.5.8)

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT}\frac{\partial\gamma}{\partial a_2} = \frac{-1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\ln a_2}\right)_{T,p,\Gamma_1=0} \tag{25.5.9}$$

对理想稀溶液，可写成

$$\Gamma_2 = \frac{-c_2}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c_2}\right)_{T,p,\Gamma_1=0} \tag{25.5.10}$$

式(25.5.9)和式(25.5.10)即为溶液表面 Gibbs 吸附等温式。Γ_2 可认为就是单位面积表面(或界面)溶质 Y_2 的表面吸附量。同样，对溶剂的表面 Gibbs 吸附等温式

$$\Gamma_1 = -\frac{c_1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c_1}\right)_{T,p,\Gamma_2=0} \tag{25.5.11}$$

由式(25.5.9)及式(25.5.10)，若$(\partial\gamma/\partial a_2)$或$(\partial\gamma/\partial c_2)$为负，溶质浓度增加使 γ 变小，则 $\Gamma_2>0$，即为正吸附，表面层溶质浓度大于溶液内部；反之，则为负吸附，表面浓度小于溶液内部。

Gibbs 公式对界面的种类没有限制，气－液、气－固、液－固……均可以，唯所有 γ 数据应与界面一致，切勿张冠李戴。由于推导中对吸附层之厚度未加限制，因而对单分子层、多分子层吸附均可适用。

应用 Gibbs 吸附公式时要求算 Γ_2，必须知道$\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c}$，一般有二种办法：

(1) 实验测定 $\gamma-c$ 曲线，求斜率即为$\frac{d\gamma}{dc}$。

(2) 对于一系列有机同系物，可在大量实验的基础上，求出它们的 $\gamma-c$ 解析式，如有机酸同系物的 Szyszkowski 关系式

$$\frac{\gamma_0-\gamma}{\gamma_0}=b\cdot\ln\left(1+\frac{c}{a}\right) \tag{25.5.12}$$

上式中 γ_0 为溶剂的表面张力，a 和 b 为与有机酸结构有关的常数。实验发现温度一定时，Γ 与 c 通常有如图 25.5.3 之关系，这与气－固吸附之 Langmuir 吸附规律相类似，因此可用相似的经验式来描述：

$$\Gamma=\frac{\Gamma_\infty Kc}{1+Kc} \tag{25.5.13}$$

式中 K 为经验常数，与溶质有关。式(25.5.13)有两个极限情况：

(a) 对稀溶液，$Kc\ll1$，$\Gamma=\Gamma_\infty Kc=K'c$，吸附量与浓度呈线性关系。

(b) 溶液很浓时，$Kc\gg1$，$\Gamma=\Gamma_\infty$，即达到饱和吸附。这对我们了解吸附层的结构十分有益。

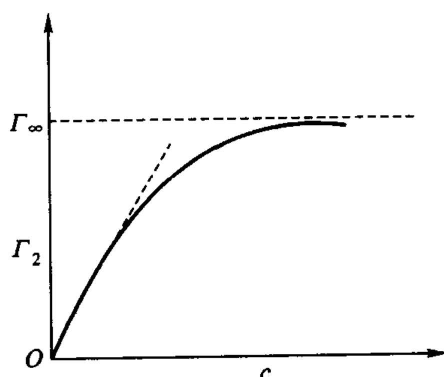


图 25.5.3　Γ_2 与 c 的关系图

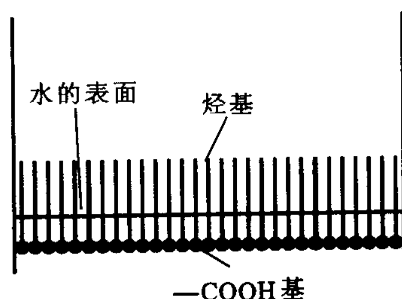


图 25.5.4　脂肪酸分子在水溶液表面上的定向排列

有人对直链脂肪酸、醇、胺等进行研究，发现当达饱和吸附时，无论碳氢链之长短($C_{2\sim8}$)，其 Γ_∞ 值基本一致，显然只有吸附分子在表面层定向排列才具有这种特点，如图 25.5.4。Γ_2 的单位为 $mol\cdot m^{-2}$，因此每个吸附分子所占的表面积 S：

$$S\approx\frac{1}{\Gamma_\infty N_A} \tag{25.5.14}$$

式中 N_A 是 Avogadro 常数。可以说，S 值应近似为该吸附分子的横截面积。所谓近似，因为表面吸附分子并非绝对紧密定向整齐排列，特别是在高温时，表面层中也决非绝对没有溶剂分子。再次，Γ 的定义是表面相溶质分子较体相之过剩，但因体相溶液很稀，与表面上的溶质的量(以 mol 计)相比小得多，故 Γ 可近

似当作单位表面上溶质的物质的量。

§25.6 表面活性剂

对于同一体系来说,表面能高总没有表面能低稳定。因此,具有大表面能的分散体系是不稳定的,分散相有自动聚集以降低表面能的趋势。是不是还可以找到一些方法,既能使表面能降低以增加稳定性,而又不使其发生聚集,改变分散状态呢?

我们知道,总表面能应该等于表面张力与表面积的乘积,如果我们不改变表面积(即不改变分散度)而设法降低表面能,可提高分散体系的稳定性。

以水为例 。如果向水中加入不同溶质,水的表面张力有的降低,有的升高。对于同一溶质,当浓度不同时,表面张力改变的大小也不相同。图 25.6.1 表示在一定温度下水溶液表面张力与溶质的性质和浓度的关系。Ⅱ线表示表面张力随溶质浓度增加而增加,属于这类的物质大部分为无机盐类。Ⅰ线表示表面张力随溶质浓度增加而降低,属于这类的溶质有醇、醛、酸等有机化合物。Ⅲ线表示表面张力随溶质浓度增加而急剧降低,到一定浓度后表面张力就趋于定值,属于这类溶质的有皂类。

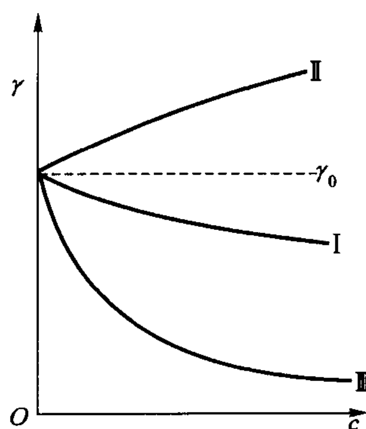


图 25.6.1 溶液的表面张力与浓度的关系

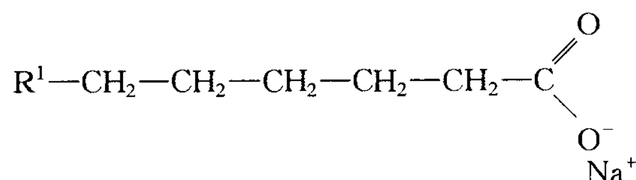
我们把在低浓度时能使表面能急剧降低的物质称为表面活性剂。

表 25.6.1 中的数据表示向水中加入少量表面活性剂和其它化合物时而引起的水的表面能降低的情况。可以看出,十八醇硫酸酯钠盐和十二醇硫酸酯钠盐对水的表面张力降低影响显著,所以,它们是水的表面活性剂。

表 25.6.1 几种化合物对水表面能降低的影响

加入的化合物	温度/℃	加入物浓度/mol·dm^{-3}	表面能/mJ·m^{-1}
—	20	—	72.80
乙醇	18	0.015 6	68.10
苯酚	20	0.025 6	58.20
十八醇硫酸酯钠盐	40	0.015 6	34.80
十二醇硫酸酯钠盐	60	0.015 6	30.40

表面活性剂之所以能降低表面(界面)能,主要原因之一是由于这些物质分子结构上的特点。这些物质大都是长链不对称的有机化合物,一头是非极性(亲油性)的基团,一头是极性(亲水性)的基团。如肥皂是脂肪酸钠盐(RCOONa),R表示非极性基团,—COONa为极性基团。表面活性剂分子在界面上时,非极性基团插在非极性的相里(如油相),而极性基团则插在极性相里(如水相),这就降低了界面能。



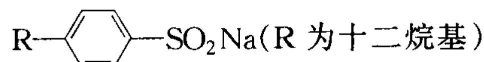
表面活性剂通常可以分为下面几类。

(A) 离子型

(1) 阴离子型:表面活性剂分子在水溶液中解离后与非极性基团相连的亲水基团为阴离子,称为阴离子型。如 $RCOONa \longrightarrow RCOO^- + Na^+$,所以 RCOONa 为阴离子型。常用的有:

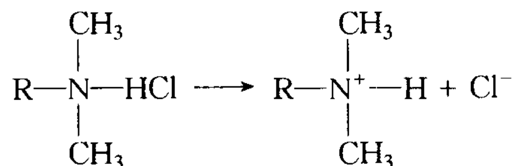
羧酸盐:如肥皂 RCOONa(R:C_{15}、C_{17});

磺酸盐:如十二烷基苯磺酸钠(民用洗衣粉主要成分),

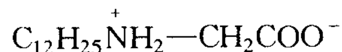


硫酸酯盐:如高级醇硫酸酯盐 $R—OSO_3Na$。

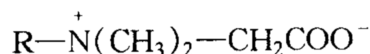
(2) 阳离子型:表面活性剂分子在水溶液中解离后与非极性基团相连的亲水基团为阳离子。常用的是铵盐类,如



(3) 两性型:这种表面活性剂分子中同时有阴离子和阳离子。常用的有氨基酸型,如

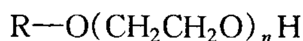


甜菜碱型,如

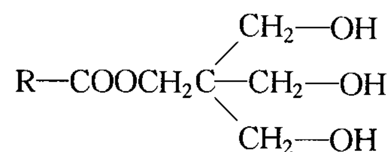


(B) 非离子型

在水中不解离的表面活性剂，有聚氧烯型，如



多元醇型，如



目前，表面活性剂已广泛地应用于石油、纺织、农药、医药、采矿、食品、民用洗涤等各个领域。表面活性剂所起的作用主要为润湿、乳化、起泡、增溶等，后面将对其作用原理和典型事例分别作进一步的介绍。

既然表面活性剂应用如此广泛，品种也越来越多，如何选择和评价成为一个重要的实际问题。在建立的评价方法和标准中较为公认的是 HLB 值（亲水亲油平衡值），其原理为：由于每一个表面活性剂分子都包含着亲水基和亲油基（疏水）两部分，亲水基的亲水性代表表面活性剂溶水能力，而疏水基的疏水性代表溶油能力，两者互相作用，因而认为亲水性与疏水性之比能用来表达表面活性剂的性能。实验指出：在亲水基相同时，随疏水基碳链摩尔质量之增大，疏水性也增强。对非离子型表面活性剂之亲水性也有类似的规律。鉴于这种实验规律，Griffin 提出用 HLB 值来表示非离子型表面活性剂的亲水性，计算公式如下：

$$\text{HLB 值} = \frac{\text{亲水基部分的摩尔质量}}{\text{表面活性剂的摩尔质量}} \times 20$$

石蜡完全没有亲水基，故 HLB 值为 0，聚乙二醇$(—CH_2CH_2O)_n$ 完全是亲水基，故 HLB 值为 20，其它非离子型表面活性剂介于 0～20 之间。

在此基础上，又找出了表面活性剂的各种作用与 HLB 值之关系，具体如表 25.6.2。

表 25.6.2 HLB 值与各种性能的关系

表面活性剂性能	HLB 值范围
消泡作用	1～3
乳化作用（油包水型）	3～6
润湿作用	7～9
乳化作用（水包油型）	8～18
去污作用	13～15
增溶作用	15～18

应指出，HLB 值法也是有局限性的，不可能得到完全满意的结果。

§25.7　润湿作用

日常生活中有这样一些事实，普通棉布遇水一浸就湿，但水对防雨布则不能润湿；浮选矿物时浮选剂能使矿粉在水中浮出来，而后又被破坏沉降。这里均有一个共同的问题，即固体表面与液体的接触，也即润湿问题。

润湿的定义：若固体与液体接触，体系（固体+液体）平衡后的 Gibbs 自由能降低就叫润湿，因此可以用自由能降低的多少来衡量润湿度。设有固体与液体相互接触的面积为 1 cm^2，接触前的表面自由能分别为 γ_{SA}和 γ_{LA}，接触后的界面自由能为 γ_{SL}，故体系的自由能降低为

$$-\Delta G_A=\gamma_{SA}+\gamma_{LA}-\gamma_{SL} \tag{25.7.1}$$

上式可以用来衡量润湿的程度。式中的 γ_{SA}为固－气界面的界面张力，即表面张力，γ_{SL}为固－液界面的界面张力，两者都不易测量，一般都采用测量接触角的方法求算，如图 25.7.1 所示。

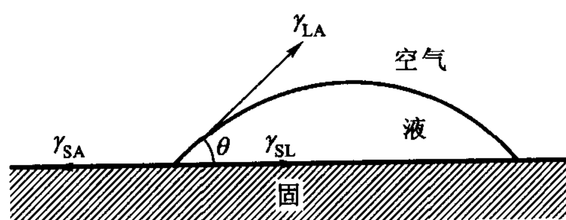


图 25.7.1　接触角

设润湿前后各面仍以单位表面计算，平衡时，三力共点之合力为零。即

$$\gamma_{SA}=\gamma_{SL}+\gamma_{LA}\cos\theta \tag{25.7.2}$$

将式(25.7.1)代入，可得

$$W_{SL}=\gamma_{LA}(1+\cos\theta)=-\Delta G_A \tag{25.7.3}$$

即只须测定 θ 角之大小就可以判断润湿程度，θ 角即为接触角。由式(25.7.3)，当 $\theta<90°$，$\cos\theta>0$，$-\Delta G_A>0$，自由能肯定降低，一般称之润湿；$\theta=180°$，$\cos\theta=-1$，$0=-\Delta G_A$，自由能没有降低，为完全不润湿；$90°<\theta<180°$为“不润湿”。这是习惯上的划分法，可对润湿程度进行区别。

润湿作用举例——浮选法原理。

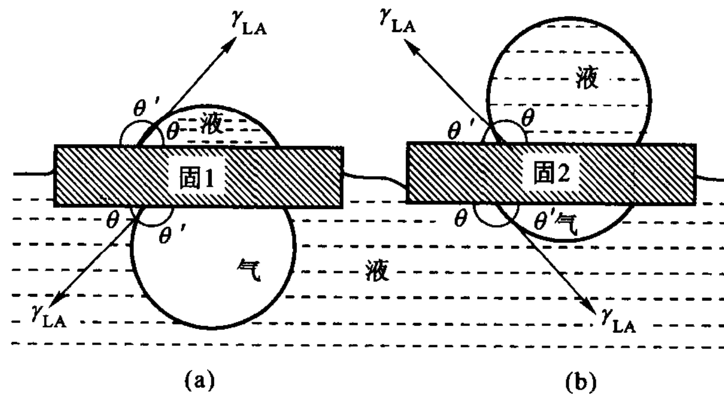


图 25.7.2 θ 大于 90°和小于 90°的图形
(a) $\theta<90°$; (b) $\theta>90°$

金属矿物(Mo,Cu,…)品位低,冶炼前精选矿粉往往采用浮选法,其原理即改变矿粉的表面性质,使之由亲水性变为疏水性,增加接触角。金属矿粉一般为亲水性,当置于水池中,为水所湿,沉入水底。加入表面活性剂(称为捕集剂)后,在矿粉表面被吸附,极性基团朝向矿物表面,而非极性基团朝向水中,使矿粉表面转变为疏水性表面,当通入气泡后,附着在气泡上而上升。如图 25.7.3 所示。

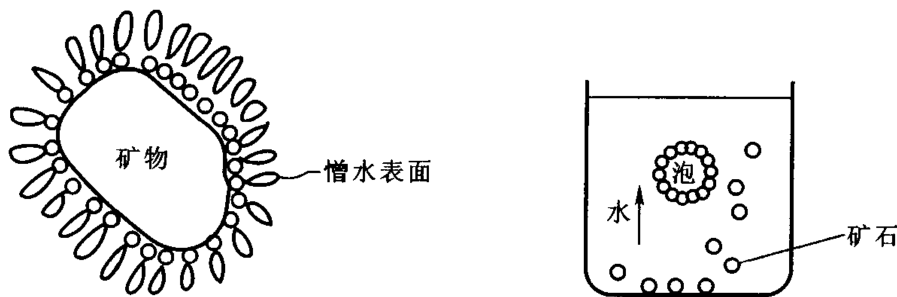


图 25.7.3 泡沫浮选的基本原理

其它方面的例子,如油田的注水采油、农药的喷洒、防雨材料的制造(减低润湿度)、感光乳剂的涂布、机器用润滑油、油漆等,均采用加入表面活性剂的方法以改变润湿状况。

§ 25.8 乳化作用和微乳状液

一种或一种以上的液体以液珠的形式分散在另一种与其不相混溶的液体中构成的体系叫乳状液,液珠的大小一般在 1～50 μm 之间。乳状液按液珠大小而论是粗分散体系,并且是一个多相系。欲使乳状液稳定、不分层,通常也要加

入第三种物质，称为乳化剂，属于表面活性剂。

水是构成乳状液最常见的一种液体，油类及在水中不溶解的有机液体是乳状液中常见的另一种液体。为了方便起见，把与油类性质相近的液体都称为“油”。因此，乳状液可以分为两种类型。“油”分散在水中，“油”珠被连续的水相所包围，称为水包油型，以 O/W 表示，O 表示油相，W 表示水相（见图 25.8.1(a)）。水分散在“油”中，水珠被连续的油相包围称油包水型，以 W/O 表示（见图 25.8.1(b)）。我们常见的原油是 W/O 型乳状液，而牛奶则是 O/W 型的。

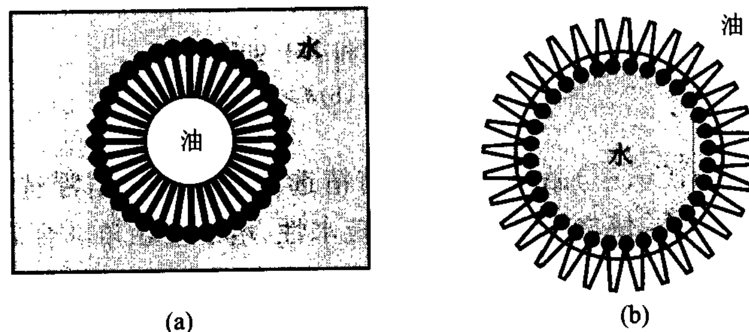


图 25.8.1

(a) 一元金属皂对 O/W 乳状液的稳定作用；(b) 二元金属皂对 W/O 乳状液的稳定作用

当油分子溶于胶团，起初只引起胶团“肿胀”，随增溶的油量增加，油分子在水中形成微滴，这就是微乳状液，简称微乳，此时外观仍然均匀透明或略带乳光，流动性好并具有热力学稳定性。

乳化作用的应用十分广泛，以近年来研究的燃油掺水技术而言，不仅在节能而且在环保方面引起全世界的重视，所加入的表面活性剂不仅是乳化剂而且也是分解水的催化剂。如加入聚乙二醇十二烷基醚将柴油做成含水 20%～30% 的 W/O 微乳状液，外观清澈透明，可降低 NO_x 生成，而且燃烧性能良好。目前，掺水量增大，以致乳状液类型由原来的油包水型转向水包油型。此外，在高分子的乳液聚合、生化中的微乳分离、农药乳化、感光材料涂布、乳化泥浆等方面有特殊的作用，在食品、印染、纺织、机床润滑等行业中应用十分广泛。

乳状液既然是分散体系，因而也是热力学上的不稳定体系。但为什么加入乳化剂后，乳状液就变稳定了呢？关键是界面能量的降低及机械强度增强。

当加入具有表面活性的乳化剂后，表面活性分子吸附在两相界面上形成吸附层，吸附层分子有一定取向，极性基团朝水，非极性基团朝油，使油－水界面的界面能降低。再者，乳化剂分子在分散相液滴周围应该形成坚固的保护被膜，具有凝胶状结构，且有一定的机械强度。

目前使用的乳化剂，大致有以下几类：

(1) 皂类，包括水溶性普通皂类(钠皂、钾皂、锂皂等)；

(2) 蛋白质类，是 O/W 型，稳定作用主要靠有弹性的被膜，而不是降低界面张力；

(3) 电解质类，形成 O/W 或 W/O 型，稳定性靠 ζ 电势，且与电解质量有关，不同离子的作用大小按下述顺序：$CNS^- > I^- > B^- > Cl^- > SO_4^-$。

和其它分散体系一样，有的乳状液是有用的，有的则是无用的。例如，原油中的水、毛纺业中洗羊毛的废水、船舶上柴油和水的乳状液以及化工厂生产中不相混溶的两液体不易分层的现象等都应该设法破乳。

由于乳状液稳定性的原因很复杂，破乳的方法也就多种多样。

(1) 机械的方法，即沉降、离心、搅拌等方法。

(2) 化学的方法，例如在一些乳状液中加入分子小但表面活性大的物质(如戊醇等)可以将原来的乳化剂从界面上挤掉，而戊醇等由于碳链短不能形成牢固的保护被膜，而使乳状液破坏，有时加入酸可以破坏皂类乳化剂。

(3) 物理的方法，对于水在原油中形成的乳状液，现常在高电压的作用下使油中的水极化，最后互相连结成大的水滴而聚集，使原油含水量减小到 0.2%。

§25.9 起泡作用

常说的泡沫是指气体在液体中的分散体系(气体在固体中的分散也是泡沫，但常称为固体泡沫，如泡沫塑料等)。泡沫既然是分散体系，因此也是热力学上的不稳定体系。使泡沫稳定的物质叫起泡剂，常用的起泡剂有表面活性物质(如肥皂、烷基硫酸钠、硫酸酯盐等)和固体粉末。起泡剂使泡沫稳定的机理和乳化剂使乳状液稳定的机理相似，即能降低界面能和形成保护膜(图 25.9.1)。有的起泡剂还能使泡沫带有电荷。

多面体泡沫为保持其力学上的稳定，总是按一定方式相交(图 25.9.2)，三个泡沫相交互成 120°最为稳定，其交界处称为 Plateall 边界，它在气泡之间的排液过程中起着渠道和储存器的作用。

泡沫在生产上应用的例子包括利用它进行矿物的富集(泡沫浮选)，在毛纺工业上利用泡沫处理洗毛废水以回收羊毛脂等。

在应用泡沫时，常要求泡沫稳定一定时间以后就破灭掉，过于稳定的泡沫给后处理带来困难。如泡沫浮选时，就要求泡沫在载着有用矿石从液相中上升时是稳定的，但将它们从液面取走以后就要求它很快破灭。在某些生产过程如酿造及制糖工业中，由于发酵生成 CO_2 而形成的泡沫则完全是有害无益的。

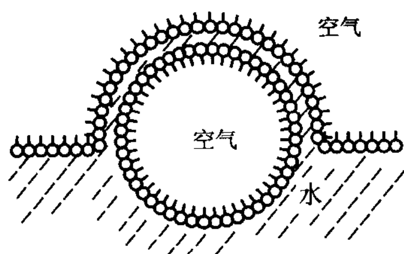
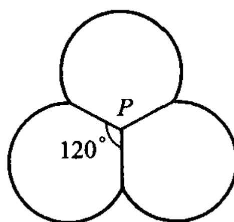


图 25.9.1　表面活性剂的发泡作用



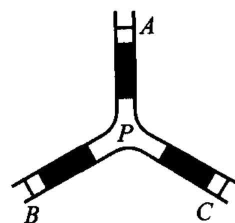


图 25.9.2　气泡的交联与 Plateall 边界

消除泡沫的方法是各式各样的,但主要的作用在于使起泡剂失去作用。

由于试剂不纯而起泡是在实验室中常常碰到的,在用简单蒸馏的办法除去杂质以后就不再产生泡沫了。如催化剂评选时,若用电解式加料器就要求原料不能起泡,事先需将原料蒸馏。

加入一些表面活性大、而不能形成牢固被膜的物质,挤掉泡沫上的起泡剂,使泡沫破裂。一般 C_5—C_8 的醇或醚就能起到这种作用。

有的物质能使泡沫的局部表面能降低而使其破裂,如脂肪酸及其酯类(如磷酸三丁酯等)对因发酵而形成的泡沫就有这种作用。

如果加入一种物质但能和起泡剂发生反应,使它丧失起泡的能力,当然也可以消泡,如酸可以使皂类的起泡剂失去作用。

§25.10　胶团与增溶作用

众所周知,苯在水中溶解度很小,100 g 水中只能溶解 0.07 g 苯,但在皂类等表面活性剂作用下,100 g 10% 油酸钠水溶液可溶解约 9 g 苯,溶解度增加百倍,我们称这种溶解度增大的现象叫增溶作用。

增溶作用有以下几个特点:

(1) 增溶与乳化不同,被增溶物的蒸气压会下降,根据 $\mu=\mu^{\ominus}+RT\ln(p/p^{\ominus})$,被增溶物的化学势降低,使体系更加稳定。

(2) 增溶的分散体系属热力学平衡态。一个物质在肥皂溶液中的饱和溶液可从过饱和溶液或从物质的逐渐溶解而达到饱和溶液,实验证明所得结果是完全相同的。

(3) 增溶作用与一般的溶解作用不同,其依数性很少受影响,说明增溶过程中溶质并未变成分子或离子状态,而是“整团”溶解在肥皂溶液中,故在“溶液”态时,溶质的“质点数”并未增加。

那么,增溶作用的真正原因又在何处呢? 许多实验证明,增溶作用是由胶团

生成所致，什么是胶团？

水溶解离子型表面活性剂后的稳定过程有两种。在浓度较低时，以单分子形式存在，由于其两亲性质，这些分子富集在水的表面，引起水的表面能显著降低。在浓度增大时，会产生第二种稳定化过程，即除了在表面富集表面活性剂外，而且在溶液体相内，表面活性剂分子以疏水基互相靠拢生成胶团，排列成亲水基向外、疏水基向里的球状、柱状、盘状或层状胶团，如图 25.10.1。

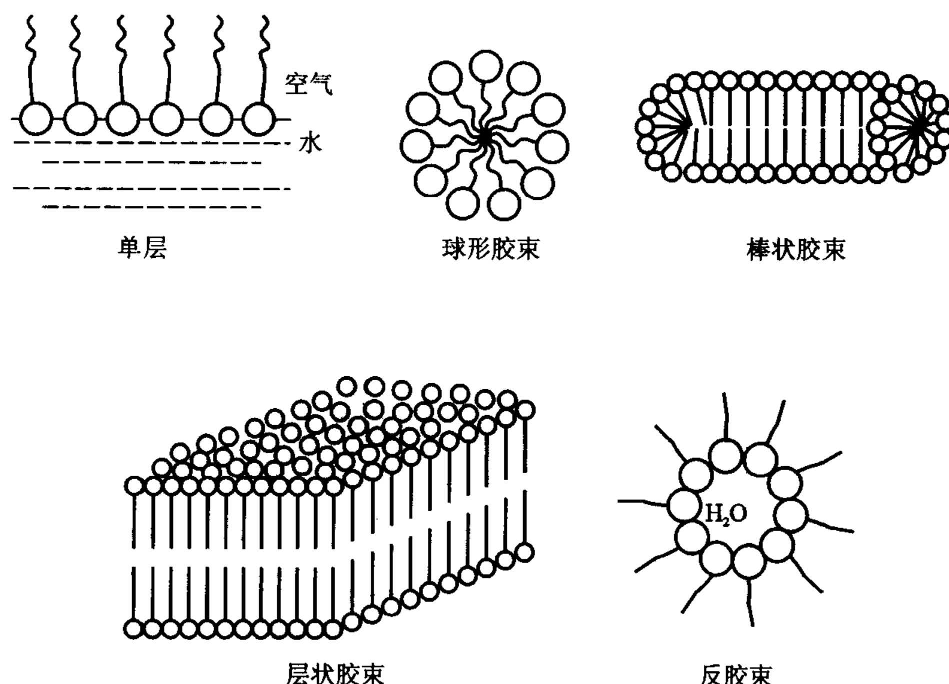


图 25.10.1　表面活性剂分子形成胶团的稳定化过程

形成胶团后，亲水基向外，与水几乎没有排斥作用，疏水基团完全包在胶团内部，几乎和水脱离，成为水中的"疏水特区"。开始形成胶团的最低表面活性剂浓度叫做"临界胶团浓度"(cmc)。胶团的存在已被 X 射线衍射图谱所证实。增溶作用往往在胶团大量生成后才明显表现出来。

根据相似相溶原理，非极性的碳氢化合物应溶解于胶团内疏水基集中的地方。这样就不难想象：溶质（油）的溶解度大了，但质点数目变化不大，只是胶团胀大些，实验结果证实了这一点。

增溶作用的应用广泛。例如使用肥皂或合成洗涤剂清洗衣服上的油污时，增溶作用起着重要的作用，它能使油污溶于洗涤剂溶液中而被清除。当然去污作用并不只是增溶作用，它还与表面活性剂的润湿、乳化等作用有关。一些生理现象与增溶作用也有关，如小肠不能直接吸收脂肪，但却能通过胆液对脂肪的增溶而将其吸收。此外，在农药、医药、染色、工程等方面，增溶作用也有广泛的应

用。

胶团是表面活性剂有序分子组合中最小结构单位，临界胶团浓度确切地说是一个很窄的浓度范围，许多物理化学性质会发生突变。胶团生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus < 0$，由于 $\Delta_f H_m^\ominus$ 值很小，重要因素是 $\Delta_f S_m^\ominus$ 为较大的正值。关于胶团生成热力学有两种处理方法：一是把胶团看作相分离而 cmc 作为未聚集的表面活性剂饱和浓度，另一种是应用质量作用定律把胶团当成和单个表面活性剂分子或离子处于缔合平衡之中。

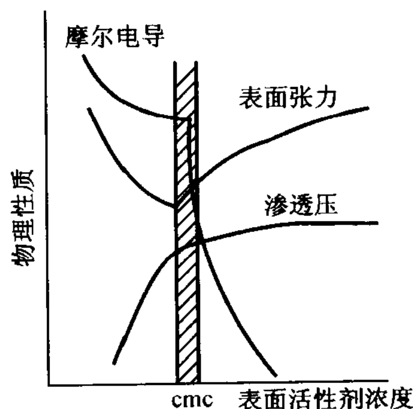


图 25.10.2　在 cmc 处物理性质的突变

根据相同原理，在油相中也可形成“亲水特区”，这种在非极性溶剂中表面活性剂捕集水团的体系称为反胶团。当水相进入反胶团内，随加水量的增加也可逐步形成微水相(反相微乳)。值得指出的是，反胶团没有明显的临界胶团浓度。利用反胶团所提供的微环境可模拟细胞膜，开展生命科学、多肽合成、纳米材料制备及生化分离等的研究。

§25.11　单分子层膜状态方程

若将细线连成一个封闭的圈放在水面上，将油滴入圈内，原来不规则的线圈即紧绷成圆圈，若为一根火柴，则油膜展开可推动火柴移动，说明展开的膜对障碍物有作用力。这种不溶物膜对单位长度浮物所施加的力称作表面压(π)。

设纯水的表面自由能为 γ_0，存在不溶物膜时为 γ，若浮物的长度为 l，移动了 dx 距离，则不溶物膜所作的功使表面自由能降低，即

$$\pi l dx = (\gamma_0 - \gamma) l dx$$

可得

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \qquad (25.11.1)$$

由式(25.11.1)可知：表面压(膜分子对单位长度浮物所施加的压力)等于水的表面自由能被膜所降低的值，或是纯溶剂的表面自由能与覆盖了膜后的表面自由能之差。

表面膜是二维的，描述其状态可仿效三维中 $p-V$ 图，而以 $\pi-a$(面积)来表示，如图 25.11.1。

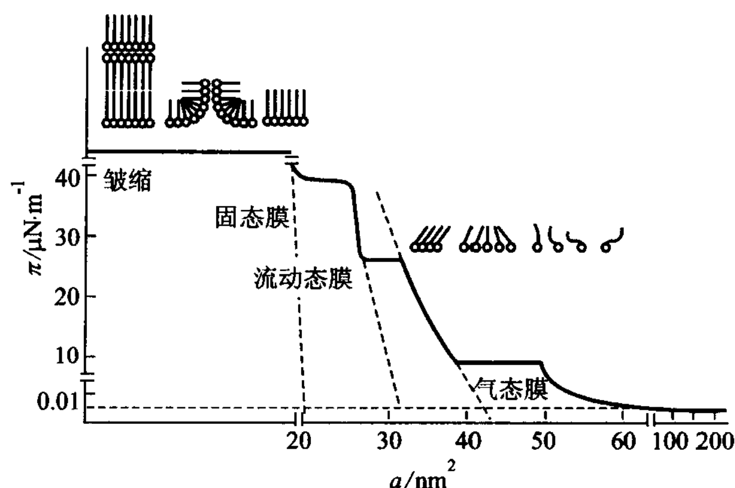


图 25.11.1　表面压－表面积等温线的图示

(1) 气态膜

当 $\pi < 0.1\ mN \cdot m^{-1}$时，膜分子平均占有面积($a$)很大，分子自由移动，类似于理想气体行为，其状态方程为

$$\pi a = kT \tag{25.11.2}$$

随着 π 值的提高，也有类似 van der Waals 气体公式一样的形式。如

$$\pi(a - a_0) = ikT \tag{25.11.3}$$

式中 a_0 可当作分子的独占面积，i 是常数，与成膜分子种类有关，是分子间吸引力的度量。

(2) 流动态膜

压缩气态膜经由 π 不变的一段后，膜的压缩系数变小，即转变为流动态膜，分为液态扩张膜和液态凝聚膜，其状态方程分别为

$$(\pi - \pi_0)(a - a_0) = kT \tag{25.11.4}$$

$$\pi = b - ca(\pi - a \text{ 呈线性关系}) \tag{25.11.5}$$

式(25.11.4)中 π_0 是碳氢键之间的引力，a_0 是极性基本身所占的面积，式(25.11.5)中的 b 和 c 为常数。

此时，油分子逐渐重新组织到大体与体相表面相倾斜的位置上，但单分子层表面上水把极性基分开，即极性基间多少带有一些水分子。

(3) 固态膜

当进一步压缩时，水分子从极性基间挤出，单分子层中分子尽可能靠近，表

面活性剂几乎垂直于体相表面，单分子层压缩性极低，$\pi - a$ 等温线几乎是垂直的，表面浓度很大，与紧密排列的烃类很相似，因为无论烃链多长，其极限面积是一样的。

当进一步压缩时，则单分子层坍塌成双分子层或多分子层。

表面膜的存在必然会有不同的电学、光学等性质，而对这些性质的测定会对膜的特征提供信息。以电学性质来说，有表面膜必然有表面电势，其大小取决于成膜分子的表面浓度、有效偶极矩、带电基团层的电势及膜的结构。又如光学性质，通过增强的吸收光谱可探测分子是平躺还是具有不同程度的倾斜，通过反射光谱可测定成膜分子的表面密度、厚度，通过荧光显微镜可直接观察到不溶物膜的结构和形貌。总之，通过对表面膜的研究，对研究膜结构、膜生成热力学和膜反应动力学是十分有益的。

§25.12 表面膜反应动力学

表面膜上的反应，有的是成膜物质间发生反应，如膜上分子聚合反应；有的是成膜分子与基底液或气相中的成分发生反应，多数情况下基底液中的成分会作为反应物或催化剂参与界面反应。一般固气、固液反应由于表面能量或活性的不均匀性，使问题复杂化，而液相表面反应避免了上述困难。因此，研究单分子膜对于认识液体表面化学反应动力学有重要作用。

膜中分子与本体(基底)溶液中分子间的反应，可从理论和实验二个方面去认识。

在理论上是引用碰撞理论，即计算基底溶液中分子与表面分子的有效碰撞频率，若 n 为单位体积溶液中分子数目(数密度)，一般较表面分子为多，可当作常数处理，根据分子运动论中的分子平均速率为 $(k_{\mathrm{B}}T/2\pi m)^{\frac{1}{2}}$，故碰撞频率 $(\mathrm{m^2 \cdot s^{-1}})$ 为

$$Z = n(kT/2\pi m)^{\frac{1}{2}}$$

设单位表面反应物分子数密度为 n_{s}，且每个分子占有面积 a_0，可得基底分子与表面膜反应分子碰撞数为 $a_0 n_{\mathrm{s}} n(kT/2\pi m)^{\frac{1}{2}}$。今以有效碰撞速率来表示反应速率，则

$$-\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}t} = a_0 n_{\mathrm{s}} n(kT/2\pi m)^{\frac{1}{2}} \exp(-\varepsilon_{\mathrm{c}}/k_{\mathrm{B}}T)$$

$$= a_0 n_s A\ \exp(-\varepsilon_c/k_B T) = n_s k_s \tag{25.12.1}$$

在本体(b)内进行相同的反应,若 r 为反应物大分子的半径,碰撞速率为

$$n(k_B T/2\pi m)^{\frac{1}{2}} n_b(4\pi r^2) = n_b n r^2 (8\pi k_B T/m)^{\frac{1}{2}}$$

$$-\frac{dn_b}{dt} = n_b \cdot n r^2 (8\pi k_B T/m)^{\frac{1}{2}} \exp(-\varepsilon_c/k_B T)$$

$$= n_b A\ \exp(-\varepsilon_c/k_B T) = n_b k_b \tag{25.12.2}$$

积分式(25.12.1),

$$-\frac{dn_s}{n_s} = k\,dt \qquad \int_{n_{s,0}}^{n_s} -d\ln n_s = \int_0^t k\,dt$$

$$\ln\frac{n_{s,0}}{n_s} = k_s t \qquad t_{1/2,s} = \frac{0.693}{k_s}$$

同理可得　　$$t_{1/2,b} = \frac{0.693}{k_b}$$

$$\frac{t_{1/2,s}}{t_{1/2,b}} = \frac{k_b}{k_s} = \frac{n r^2 (8\pi k_B T/m)^{\frac{1}{2}}}{n a_0 (k_B T/2\pi m)^{\frac{1}{2}}} = \frac{4\pi r^2}{a_0} \tag{25.12.3}$$

如基底反应和表面膜反应中的反应活化能和指前因子相同,则速率之比仅与表面分子面积和碰撞面积有关,研究表明许多反应符合这一规律。

在实验方法上稍有差别。溶液中反应一般是控制压力、体积,测定反应物或生成物浓度变化;表面反应则在表面压 π 一定,表面反应物分子数与膜面积成正比,因此实验方法分为固定 π 测膜面积 A 的变化或固定 A 测表面压 π,再视产物是可溶与不溶分别处理,现将一级反应动力学公式汇总如下:

	产物可溶	产物不溶
固定 π,测 A	$\ln\frac{A_0}{A} = kt$	$\ln\frac{A_0 - A_\infty}{A - A_\infty} = kt$
固定 A,测 π	$\ln\frac{\pi_0}{\pi} = kt$	$\ln\frac{\pi_0 - \pi_\infty}{\pi - \pi_\infty} = kt$

§25.13　LB 膜与自组装膜

早在 1920 年,Langmuir 曾将单分子膜转移到固体基质上,并保持定向排列

的分子层结构。其后他的学生 Blodgett 女士又将这一技术作了发展。因此，后来人们将这种基底上的单分子或多分子层膜称作 LB 膜。

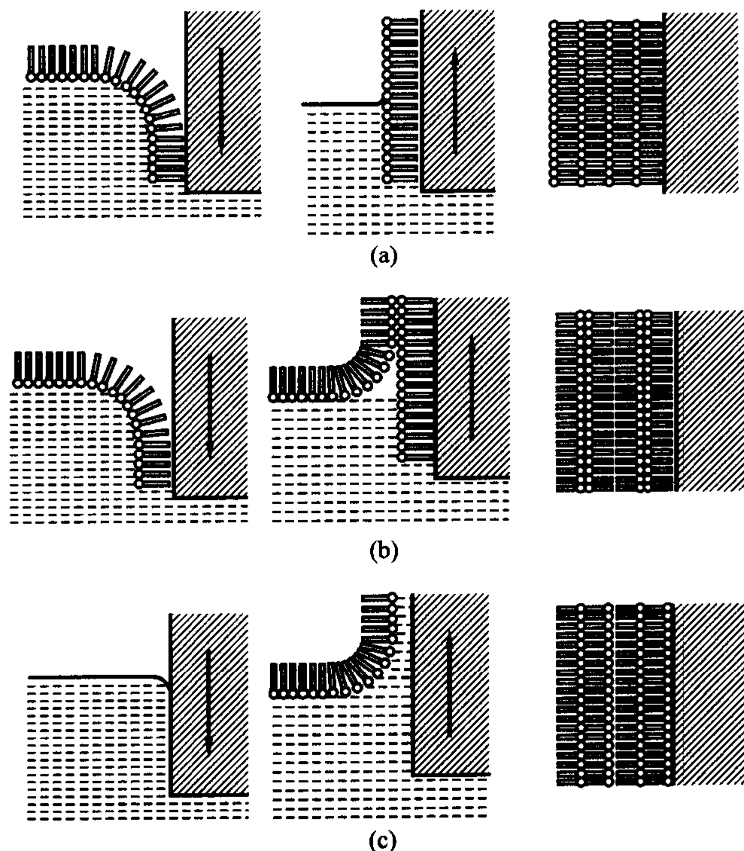


图 25.13.1　淀积单分子层及多分子层膜的类型

(a) X 型；(b) Y 型；(c) Z 型　O 为极性基，▭ 为非极性基

X 型多分子层(板—尾—头—尾—头)疏水部分和板接触；

Y 型多分子层(板—尾—头—头—尾)；

Z 型多分子层(板—头—尾—头—尾)亲水部分连接到板上。

LB 膜的基本原理是将带有亲水头基和长链疏水基的双亲性分子在亚相表面铺展成单分子膜，将固体基片插入、抽出，这种气液界面上单分子膜在恒定压力下即形成 LB 膜。这是一种具有相对规整的分子排列、高度的各相异性的层结构，且有人为可控的纳米尺度膜厚。

组装有组织的多分子层膜如图 25.13.1 所示。

LB 膜提供了在分子水平上人工控制排布方式的手段，使人们能根据要求组建分子聚集体，从而制成具有实用功能的分子电子器件和仿生原件。

由于在 LB 膜中，分子与基片表面、层内分子之间以及单分子层之间多为弱

的范德华力结合，因此 LB 膜对热、时间、化学环境以及外在的稳定性较弱。

自组装技术的引入和发展是一个新探索，近 20 年来发展迅速，自组装是指由自然界所激发的原子或分子自动组合成功能性实体的过程。自组装膜的形成依赖于特定头基和基底材料之间的强烈的化学键合和分子键的定向排列。如长链脂肪酸（$C_nH_{2n+1}COOH$）是典型的 LB 成膜分子，当应用于自组装膜体系时，羧基阴离子与金属氧化物表面阳离子的成盐过程，从本质上讲是一个表面酸碱反应（图 25.13.2）。有机硅烷自组装单分子膜是有机硅烷化合物与基底表面烃基的结合，同时伴随着横向的 Si—O—Si 形式的交联。

关于自组装膜的研究与应用从“探针与膜”一节的介绍中可窥见一般。

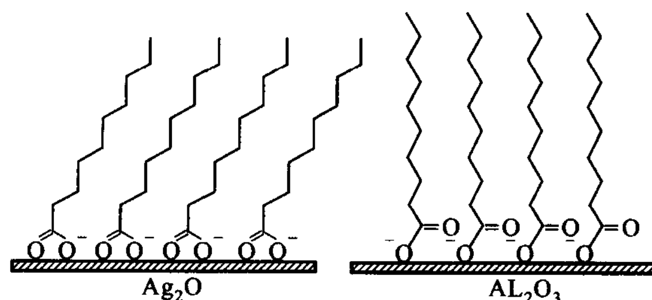


图 25.13.2 脂肪酸自组装膜在氧化银和氧化铝表面的不同结构示意

§25.14 双分子层膜

早在 20 世纪 60 年代就提出了一种新膜，其制备方法见图 25.14.1，将类脂的有机溶液刷在将水相分隔开的小针孔上，即可在孔上形成膜，此膜开始相当厚，反射出带灰色的白光，几分钟后变薄，反射光呈现干涉条纹，直到最后变成黑色。由于成膜的原料为类脂化合物，形成的双分子膜往往是黑色的，故称为类脂双分子层膜或类脂黑膜，简写为 BL 膜（BLM）。

BL 膜制备很难，必须极其小心，绝对地干净，且寿命不长，然而在其寿命之内是稳定的，有粘弹性，轻轻刺穿它能自动弥合，并能经受强电流。

生物膜基本上是由类脂与蛋白质组成，类脂分子是一种含有一个极性端基和两条非极性的长脂肪尾链的双亲分子，生物膜中类脂分子由极性端基形成里外表层（亲水区）、中间为非极性尾链的疏水区，蛋白质分子按一定规律镶嵌在类脂分子阵列中间。不难看出，类脂膜及有关过程对于生物过程的研究和模拟提供了重要手段。

目前的研究尚处于初始阶段，但也已取得一些结果，为人们认识 BL 膜提供了依据。如用光学衍射法、电子显微镜法测得 BL 膜厚约为 4～9 nm。

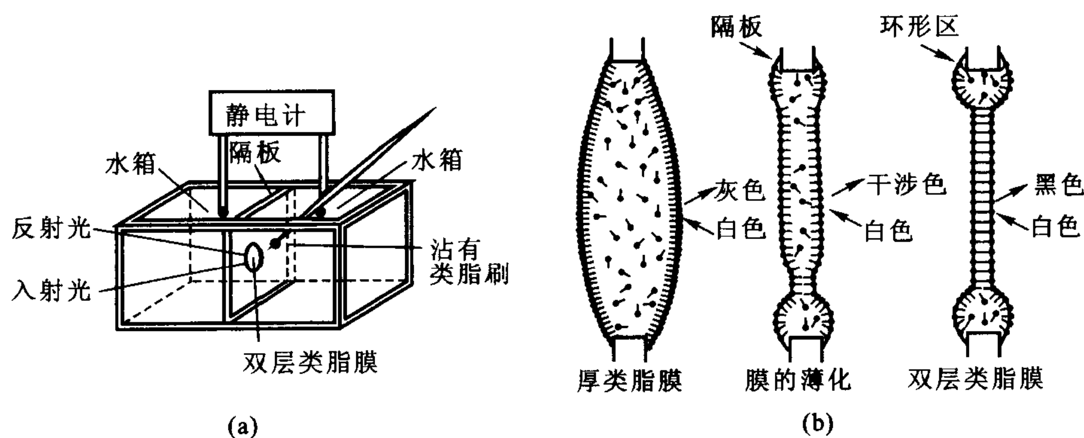


图 25.14.1

(a)双分子膜的制备　将表面活性剂(类脂)溶液刷在将水相分隔为两部分的隔板的小孔上,两边水相中的电极可测定双分子膜的电导和其他电学性质；（b）膜随时间而变薄的过程(在水介质中),可通过反射光束鉴定

BL 膜具有双电层结构,并得出界面与本体的 pH 不一样,存在下列关系：

$$pH_s = pH_b + F\varphi_0/2.3RT$$

极性非电解质穿过 BLM 的渗透速率比水中低很多,但与生物膜中相近。

BL 膜中反应动力学规律与体相完全不同。

此外,BL 膜还有许多直接的应用前景:如嵌入抗生素的 BL 膜对 K^+ 表现了专一性,检测限度可达 $3\times10^{-11}mol\cdot dm^{-3}$。

§25.15 探针与膜

当研究的领域从体相移至表面时,研究方法也不断创新,近 10 多年来扫描探针显微镜(SPM)包括扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)已成为研究表面物理化学的重要工具。利用这类显微镜的探针与膜(样品)间产生的局域“场”(电场、磁场、力场等)产生两个方面的作用:其一是作为眼睛的延伸——探针来观察原子、分子样品表面纳米尺度的形貌或化学信息,其二是作为手的延长——加工工具,操纵原子、分子对表面进行纳米尺度的修饰加工,扫描探针技术在化学领域中已得到广泛应用,除了利用其超高空间分辨本领获取原子和分子的堆积信息外,还利用其研究表面分子的吸附性质、光电化学腐蚀过程、金属和导电聚合物的电沉积和对表面进行化学刻蚀等,故有人称之为“针尖化学”。

下面是研究工作举例。

一、自组装单分子膜表面酸碱基团的化学力滴定

此处之"滴定"是指 AFM 探针针尖逐渐逼近、接触，然后离开样品，以测量该过程中针尖与样品(膜)间作用力变化情况，粘滞力指的是把针尖从样品表面拉开所需的力(图 25.15.1)。

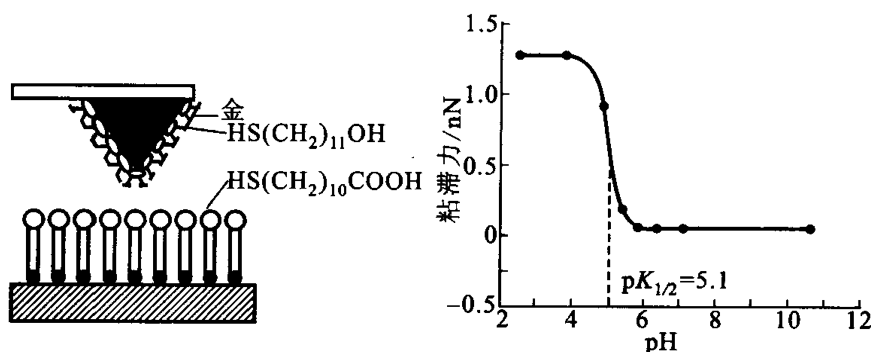


图 25.15.1 羟基针尖滴定羧基表面的力滴定曲线

力滴定的优点是超高空间分辨能力、灵敏度高，但力滴定并不只局限于研究酸碱基团的离解性质，更可研究感兴趣的表面化学反应。

二、利用功能化 AFM 针尖测定化学键强度

传统的测试方法给出的是大量化学键的统计平均值，而本方法仅涉及数十个、数百个分子的成键，原理上甚至可测量单个化学键强度，二者之间是否存在本质差异，是十分有趣的研究课题。

三、聚焦化学反应，制备纳米尺度的微结构

利用SPM针尖聚焦化学反应，使指定的化学反应局限在有限空间范围内

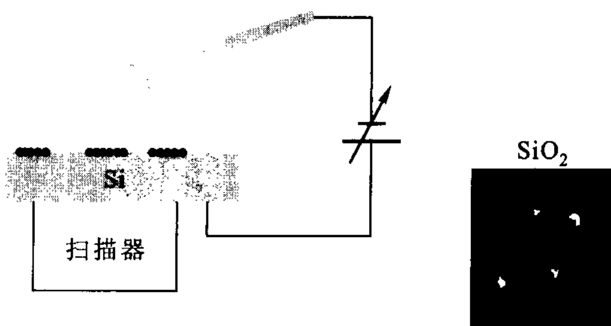


图 25.15.2 利用局域化学氧化反应在硅表面制备氧化硅纳米点阵

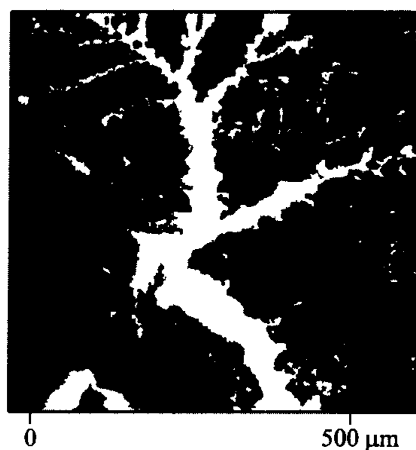


图 25.15.3 导电 AFM 针尖诱导铬表面的局域氧化分形生长结构

进行,对样品表面进行纳米尺度的修饰、加工,以制备纳米点、纳米线及各种纳米结构,图25.15.3是金属铬薄膜表面局域氧化物生成区,从针尖下方逐渐向外扩展,形成树枝状分形生长结构。

针尖化学含有许多挑战性的课题,如当反应体系的分子数减少到数十个、数个时反应的热力学、动力学规律有什么特点？与大量分子反应体系相比会否发生本质性的变化？不久定会对此作出回答。



图25.15.4　利用原子力显微镜场致蒸发原理制备的纳米结构

参考资料及课外阅读资料

1. 周祖康,顾惕人,马季铭．胶体化学基础．北京:北京大学出版社,1987
2. 顾惕人,朱步瑶,李外郎,马季铭,戴乐蓉,程虎民．表面化学．北京:科学出版社,1994
3. 吴金添,苏文煅．微小液滴化学势及其在界面化学中的应用．大学化学,1995,10(1):55
4. 李爱昌．凯尔文公式的应用及液体过热现象解释一些问题．大学化学,1996,11(3):59
5. Koopl Luuk K,顾惕人,卢寿慈．浮选物理化学原理的某些进展．化学通报,1995,10:19
6. Zhou N－F. The availability of a simple form of Gibbs adsorptions equation for mixed surfactants. J Chem Educ,1989,66:137
7. Fendler J H. Membrane Mimetic Chemistry. John Wiley & Sons,1982. 中译本:程虎民,高月英译．膜模拟化学．北京:科学出版社,1991
8. 王笃金,吴瑾光,徐光宪．反胶团或微乳法制备超细颗粒的研究进展．化学通报,1995,9:1
9. 郃子厚,梁映秋．有序分子膜．大学化学,1997,12(3):1

10. 周晴中,何艳梅,林垚．模拟生物膜的聚合单层、双层和脂质体．大学化学,1994,9(1):25

11. 周晴中,文重．胶束催化与胶束模拟酶研究．化学通报,1987,5:21

12. 赵一雷,甘良兵,黄春辉．C_{60}的超薄有序膜．大学化学,1996,11(4):1

13. 刘忠范．针尖化学——化学家的新挑战．北京大学学报(自然科学版百年校庆纪念专刊),1998,34(2-3):309

14. 白春礼．扫描隧道显微镜在表面化学中的应用．大学化学,1989,4(3):1

习　题

1. 请证明

$(\partial H/\partial A)_{T,p,n}=\gamma-T(\partial\gamma/\partial T)_{p,A,n}$

$(\partial U/\partial A)_{T,p,n}=\gamma-T(\partial\gamma/\partial T)_{p,A,n}-p(\partial\gamma/\partial p)_{T,A,n}$

2. 液体汞的表面张力:

$\gamma=[0.4636+8.32\times10^{-5}T/\mathrm{K}-3.13\times10^{-7}(T/\mathrm{K})^2]\mathrm{N\cdot m^{-1}}$

试求 400 K 时比表面热力学函数 F^s、U^s、S^s、H^s。

[$0.4468\ \mathrm{J\cdot m^{-2}}$, $0.5137\ \mathrm{J\cdot m^{-2}}$, $16.72\times10^{-5}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot m^{-2}}$, $0.5137\ \mathrm{J\cdot m^{-2}}$]

3. 请证明 γ 与 T、p 之关系:(1) 对于球形液滴$(\partial\gamma/\partial p)_T=r/2$;(2)若 $\gamma=\gamma_0(1-T/T_c)^n$,则$(\partial\gamma/\partial T)_p=-n(\gamma_0/T_c)(1-T/T_c)^{n-1}$,式中 T_c 为临界温度。

4. 293 K、$p^\ominus$时,把半径为 1 cm 的水滴分散成半径为 1×10^{-8} m 的小水滴,试求经此过程体系的表面 Gibbs 自由能的增量,若等温等压完成该过程,环境至少需做多少功? 若为绝热过程,计算温度变化。蒸气压为大液面时蒸气压的几倍?

已知 $\gamma(293\ \mathrm{K},H_2O)=7.28\times10^{-2}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$, $\rho(H_2O,293\ \mathrm{K})=0.998\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$, $c(H_2O,\mathrm{l})=4\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}}$。

[$\Delta G=W=91.4$ J, $\Delta T=5.6$ K, $1.1\ p$]

5. 已知苯在不同温度时之表面能 γ:

T/K	273	283	293	303	313	323	333	343
$\gamma/10^{-3}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$	31.58	30.22	28.88	27.56	26.26	24.98	23.72	22.48

(1) 根据 $\lg\gamma=\lg\gamma_0+n\lg(1-T/T_c)$,当 $T_c(C_6H_6)=561.9$ K,求 298 K 时 γ。

(2) 求 298 K 时,每增加 0.10 $\mathrm{m^2}$ 表面积的 ΔG、ΔH、ΔS。

[(1) $71.06\times10^{-3}N\cdot m^{-1}$;(2) $28.23\times10^{-3}J$,$6.01\times10^{-3}J$,$1.07\times10^{-5}J\cdot K^{-1}$]

6. 已知水的表面能 $\gamma=(75.64-0.004\ 95\ T/K)\times10^{-3}N\cdot m^{-1}$,试计算 283 K、$p^{\ominus}$下可逆地使一定量的水的表面积增加 $10^{-4}\ m^2$(设体积不变)时,体系的 ΔU、ΔH、ΔS、ΔF、ΔG、Q、W。

[$\Delta U=\Delta H=34.4\times10^{-7}\ J$,$\Delta F=\Delta G=74.24\times10^{-7}\ J$,$\Delta S=1.4\times10^{-8}\ J\cdot K^{-1}$,$W=-\Delta G$,$Q=39.64\times10^{-7}\ J$]

7. 将半径分别为 $r_1=0.2$ mm、$r_2=0.1$ mm 的毛细管插入 $H_2O_2(l)$中,液面上升高度差 5.50 cm,已知 $\rho(298\ K)=1.41\ g\cdot cm^{-3}$,求 $H_2O_2(l)$之 γ。设接触角 $\theta=90°$。[$7.61\times10^{-2}N\cdot m^{-1}$]

8. 室温时,将半径为 1×10^{-4} m 的毛细管插入水－苯两层液体间,水在毛细管内上升至弯液面的高度为 4×10^{-2} m,玻璃－水－苯的接触角为 40°($\cos\theta=0.76$),且水和苯的密度分别是 1×10^3 和 $8\times10^2 kg\cdot m^{-3}$,求水－苯间的界面张力。[$5.16\times10^{-3}N\cdot m^{-1}$]

9. (1) 推导公式 $\ln(c_B^r/c_B)=2M\gamma/RT\rho r$,式中 c_B^r、c_B 分别为组分 B 是小颗粒与大块时之溶解度,M 和 ρ 为组分 B 的摩尔质量和密度。(2) 一种细分散 $CaSO_4$颗粒比表面为 $3.38\times10^3\ m^2\cdot kg^{-1}$,在 298 K 水中的溶解度为 18.2 $mmol\cdot dm^{-3}$,假定其为均一球体,试计算 $CaSO_4$($\rho=2.96\times10^3\ kg\cdot m^{-3}$)颗粒的半径,并从样品的溶解度计算 $CaSO_4-H_2O$ 的界面张力(298 K,大块 $CaSO_4$ 在水中溶解度为 15.33 $mmol\cdot dm^{-3}$, $M(CaSO_4)=136\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}$)。[$r=3\times10^{-7}m$, $\gamma=1.39\ N\cdot m^{-1}$]

10. 291 K 时,各种饱和脂肪酸水溶液的表面张力 γ 与活度 a 的关系式可以表示为 $\gamma/\gamma_0=1+b\lg(a/A+1)$,$\gamma_0$ 是纯水的表面张力($\gamma_0=0.072\ 86\ N\cdot m^{-1}$),常数 A 因不同酸而异,$b=0.411$,试求:

(1) 服从上述方程的脂肪酸吸附等温式;

(2) 在表面的一个紧密层中($a\gg A$)每个酸分子所占据的面积。

[$3.09\times10^{-19}\ m^2$]

11. 293 K,正丁醇水溶液不同浓度、活度系数 f 及表面张力 γ 数据如下:

$c/mol\cdot dm^{-3}$	0.105	0.211	0.433	0.854
$f(C_4H_9OH)$	0.930	0.916	0.887	0.832
$\gamma/10^{-3}N\cdot m^{-1}$	56.03	48.08	40.38	28.57

(1) 请计算 $c(C_4H_9OH)=0.250\ mol\cdot dm^{-3}$时之表面吸附层及有效厚度;

(2) 计算正丁醇分子的平均截面积 A;

(3) $\rho(C_4H_9OH)=0.809\ 8\ g\cdot m^{-3}$,求正丁醇分子的近似长度;

(4) 已知平均键长 l 分别为 $l(C—O)=0.14$ nm, $l(C—H)=0.10$ nm, $l(C—C)=0.15$ nm, $l(O—H)=0.10$ nm,键角均为 109°,计算正丁醇分子的长度,并与实验结果相对照。

[(1) 5.7×10^{-6} mol·m^{-2}, 2.3×10^{-8} m;(2) 2.9×10^{-19} m^2,(3) 0.52 nm,(4) 0.64 nm]

12. 实验发现 RSO_3H 水溶液表面张力符合方程 $\gamma=\gamma_0-bc^2$,R 代表一个长链烃基,RSO_3H 是一种强酸,c 的单位是 mol·dm^{-3},$T=298$ K。

(1) 导出对应的吸附层状态方程,即 $\pi-\sigma$ 的函数关系,σ 为溶质的摩尔截面。

(2) 简释为什么是 $\gamma-c^2$ 而不是 $\gamma-c$ 呈线性关系?

13. Szyszkowski 对含有机物的稀水溶液表面张力的实验方程为

$$\gamma/\gamma_0=1-0.411\lg(1+x/a)$$

式中 γ_0 为溶剂水的表面张力,在 298 K 下为 7.2×10^{-2} N·m^{-1},x 为溶质的摩尔分数,a 为有机化合物的特性常数。对正戊酸($CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$),$a=1.7\times10^{-4}$,试求当 $x=0.01$ 时,正戊酸于 298 K 吸附于表面上的平均分子面积。

[0.32 nm^2]

14. 根据单组分体系相平衡规律,改变外压对蒸气压的影响为 $\mathrm{d}\ln p/\mathrm{d}P=V_m^l/RT$,改变温度对蒸气压的影响为 $\mathrm{d}\ln p/\mathrm{d}T=-\Delta_l^g H_m/RT^2$,式中 p 为蒸气压,P 为外压。当液体为平液面时,温度为 T_0 时的蒸气压为 p_0,当该液体曲率半径为 r 时的弯曲液面时,T_0 的蒸气压为 p,而平液面的蒸气压为 p 时之平衡温度则为 T,设在温度区间不大时,液体表面张力 γ 为常数,请证明:

$$\ln(T/T_0)=2\gamma V_m^l/(\Delta_l^g H_m\cdot r)$$

15. 表面活性物质稀溶液的表面张力与浓度 c 的关系为 $\gamma=\gamma_0-bc$,试证明该吸附膜满足二维气态方程 $\pi A=RT$,A 为表面超量的摩尔面积。

今有一质量百分浓度为 1% 的表面活性剂溶液,表面张力为 70×10^{-3} N·m^{-1};当为 2% 时,则为 68×10^{-3}N·m^{-1}。请计算该表面活性剂的分子量。已知在 $T=298$ K 时,浓度为 2% 溶液的表面活性剂的表面超量为 2.00×10^{-4} g·m^{-2}。　[$M=123$ g·mol^{-1}]

26 疏液溶胶与高分子溶液

§26.1 疏液溶胶概论

长期的研究使人们认识到,胶体只是物质以一定分散程度而存在的一种状态,通过对胶体溶液稳定性和胶体粒子结构的研究,发现胶体体系至少包含了性质很不相同的两类:

(1) 由难溶物分散在分散介质中所形成的疏液溶胶(或称憎液溶胶),其中的粒子都是由很大数目的分子(各粒子中所含分子数目不等)构成。这种体系具有很大的相界面,极易被破坏而聚沉,聚沉之后又往往不能恢复原态,因而是热力学上不稳定、不可逆的体系。

(2) 高分子化合物的溶液,其分子大小已经达到胶体的范围,因此具有胶体的一些特性(如扩散慢,不透过半透膜,丁铎尔效应等),但是它们都是分子分散的真溶液。高分子化合物在适当的介质中可以自动溶解而形成均相溶液,是热力学上稳定、可逆的体系。鉴于分散物和分散介质之间亲合力很强,故又称亲液胶体(亲液溶胶)。

由于高分子溶液已成为高分子科学中的一个重要部分,故胶体化学中所研究的胶体主要指疏液溶胶。

疏液溶胶形成的条件:

(1) 用大块的物体经过适当的步骤加以粉碎并分散在一定的介质中,就可能得到胶体。由于分散时颗粒表面积增大,需要外界对它做功,同时体系在热力学上是不稳定的,需要加入第三种物质(如表面活性剂)使其稳定。例如,制造白色油漆是将白颜料(TiO_2,$CaCO_3$ 等)在油料(分散介质)中研磨,同时加入金属皂做稳定剂。胶体石墨则常用羧甲基纤维素为稳定剂。

(2) 在液相反应中,难溶物的生成有可能形成胶体。如反应液浓度大、难溶

物生成时,就可能将液体介质包在里面,形成整块的冻状物(如凉粉状),称为凝胶。如反应液浓度为中等程度,反应后产生相当数量的晶粒。当反应液浓度很稀,生成的难溶物晶粒很小、而又无长大条件时,才能得到胶体。以 $Ba(CNS)_2$ 和 $MnSO_4$ 反应生成 $BaSO_4$ 为例,得到下面的结果。

$Ba(CNS)_2$ 和 $MnSO_4$ 浓度/$mol\cdot dm^{-3}$	体系的性质
$2.5\times10^{-4}\sim7.0\times10^{-4}$	一年不沉淀的稳定胶体(溶胶)
$7.0\times10^{-4}\sim8.5\times10^{-3}$	几小时至几个月才能成粗晶体的悬浮体
$8.5\times10^{-3}\sim0.38$	得粗粒晶体
$1.5\sim3.5$	得凝胶

反应产物的溶解度和胶体的形成也有关系,溶解度越小的物质越易形成胶体。

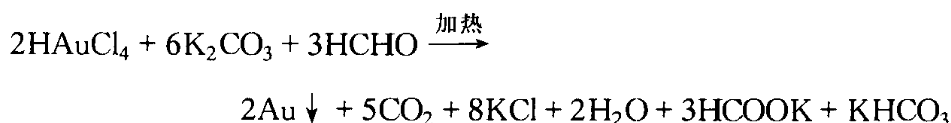
由于反应时生成难溶物而形成的胶体,同样需要第三种物质来稳定它,只是在这种情况下,这种物质可以是反应物本身。例如,在用 $Ba(CNS)_2$ 和 $MnSO_4$ 作用生成 $BaSO_4$ 时,如果反应物是等量的,就不能得到稳定的胶体,只有当一种物质过量时才有可能得到稳定的胶体。

胶体的制备方法如下:

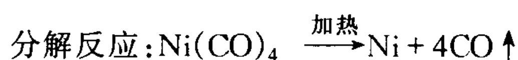
(1) 分散法:把大块物体粉碎、变小而成胶体的方法叫分散法。常用的有研磨法(球磨机、砂子磨、胶体磨等)和胶溶法。用此法制备胶体都要加入稳定剂,防止颗粒聚集。

(2) 凝聚法:用化学的或物理的方法使分子或离子聚集为胶体粒子的方法叫凝聚法。一些生成难溶物的化学反应,在一定条件下可以生成胶体。例如,

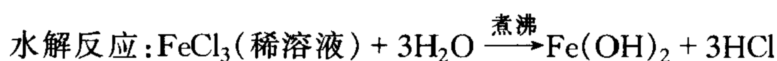
氧化还原反应:



$$2HAuCl_4 + 6K_2CO_3 + 3HCHO \xrightarrow{加热} 2Au\downarrow + 5CO_2 + 8KCl + 2H_2O + 3HCOOK + KHCO_3$$



分解反应:$Ni(CO)_4 \xrightarrow{加热} Ni + 4CO\uparrow$



水解反应:$FeCl_3$(稀溶液) $+ 3H_2O \xrightarrow{煮沸} Fe(OH)_2 + 3HCl$

上面反应生成的 Au、Ni、$Fe(OH)_2$ 均可以胶体形式存在。

有时,还可以利用温度对溶解度的影响或利用在不同溶剂中溶解度的不同来制备胶体。

胶体的一般性质:

(1) 动力性质:主要指胶粒的不规则运动以及由此而产生的扩散、布朗运动,在外力场下浓度随高度的分布平衡。

(2) 流变性质:是指物质的流动与变形性质,如油漆、钻井泥浆的使用,照相

乳剂的涂布等都与流变特性有关。

(3) 光学性质：当光线射入分散体系时，只有一部分光线能被吸收、散射或反射，这是高度分散性和不均匀性特点的反映，著名的丁铎尔效应即是。

(4) 电动力性质：电泳、电渗、流动电势和沉降电势都是溶胶电动性质所表现的现象。

§26.2　光　散　射

使一束光柱射入暗空间，我们就可以看见光中许多小粒尘埃，这是因为微粒对光起散射作用，实际上我们并没有看到真正的尘埃，看到的是尘埃散射光。

在与入射光的不同方向上观察到不同的颜色的现象，是胶体体系所特有的现象，为一般小分子真溶液所不具备，这种现象是 1869 年由 Tyndall 发现，故名为 Tyndall 现象。

质点对光的吸收主要取决于它的化学结构，不同的物质有其特征的吸收峰。与光的吸收不同的是，散射取决于质点的大小。根据光的电磁理论，粒子总是由原子核和电子所构成，散射光的产生是由于入射光(电磁波)引起颗粒中的电子的强迫振动，成为二次波源，向各个方向发射电磁波即散射光波。若介质是完全均匀，则所有散射光波因互相干涉而完全抵消，结果就没有散射光，如果光照射体系的光学均匀性遭到破坏，辐射出来的次波不会抵消，结果产生散射光。因此，体系的光学不均匀性是产生散射的基本条件，胶体即是这样的体系。当然由于分子热运动引起密度或浓度涨落也会造成光学的不均匀性。

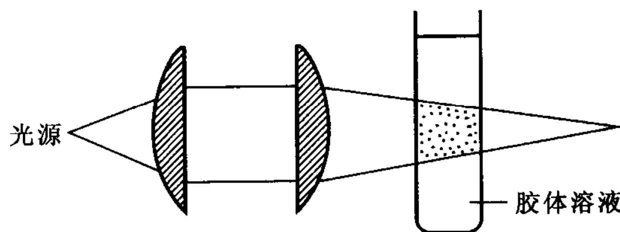


图 26.2.1　Tyndall 效应

“弹性散射”或称瑞利散射，其波长与入射光完全相同。“非弹性散射”，或称拉曼散射，是由于入射光对分子振动能级的激发引起的，散射光的波长稍不同于入射光。

光散射的实验装置示意于图 26.2.2。

瑞利(Rayleigh)用电磁理论处理了光的散射现象，对小于光波波长的非导

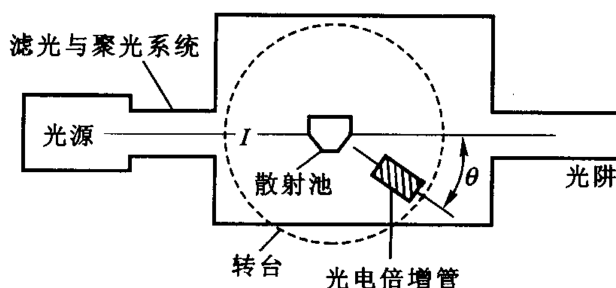


图 26.2.2　光散射光度计的结构示意图

体的球形质点，在粒子间远离、没有相互作用的条件下，散射光强(I)遵守下列关系式：

$$R_\theta=\left(\frac{ir^2}{I}\right)_\theta=\frac{Kc}{M^{-1}+2A_2c}(1+\cos^2\theta) \tag{26.2.1}$$

$$R_\theta=\frac{9\pi^2}{2\lambda^4}\left(\frac{n_1^2-n_2^2}{n_1^2+2n_2^2}\right)N_0V^2(1+\cos^2\theta) \tag{26.2.2}$$

式中：I 为入射光强，i 为单位散射面积在距 r 处产生的散射光强；

θ 为散射角，即观察方向与入射光传播方向之间的夹角；

λ 为入射光波长，M 为相对分子质量；

V、N_0 为微粒单个质点的体积和数密度；

n_1、n_2 为分散相、分散介质的折射率。

根据式(26.2.1)，可用来测定高分子化合物分子量，即将公式转化为

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{M}+2A_2c \tag{26.2.3}$$

作$\dfrac{Kc}{R_\theta}-c$ 图，外推至 $c=0$ 处，截距的倒数即为分子量（如图 26.2.3)，该分子量属重均分子量。

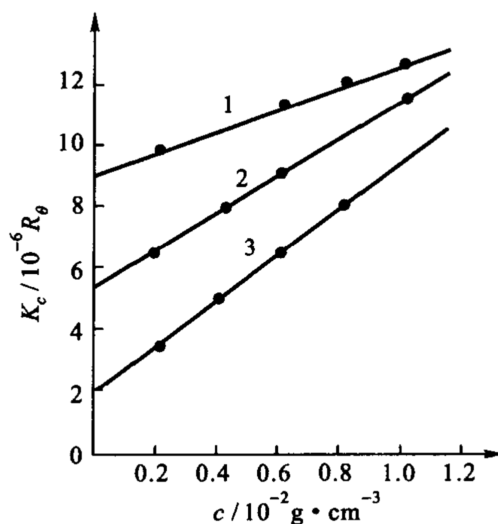


图 26.2.3　聚苯乙烯(在甲乙酮溶液中)的光散射与浓度的关系

〈M〉分别为：(1) 108.000；(2) 182.000；(3) 500.000

根据瑞利散射公式，还可以得出以下几点结论：

(1) 散射光强与入射光的波长(λ)的 4 次方成反比，即波长越

短的光散射越强,蓝色光与紫色光将发生较大的散射作用。白光照射时,侧面的蓝色光是散射光,而透射光呈橙红色。利用这个规律可解释天空的蓝色和日出日落时天空的橙红色。

(2) 散射光强与分散相粒子的大小(V)平方成正比。

既然 $I \propto V^2$,是否分散质点颗粒越大散射光越强呢?显然这是有条件的,因为瑞利公式的前提是颗粒小于入射光的波长。

(3) 散射光强还与分散相和分散介质间的折光率之差有关。显然,当 $n_1 = n_2$ 时,$I = 0$,即绝对纯净的液体和气体似乎不应有丁铎尔现象,但实际并非如此。爱因斯坦等曾证明,这是由于体系的密度涨落引起光学不均匀性,从而产生散射光。

在高分子溶液中,分散相与分散介质的折射率之差要比疏液溶胶小得多,故亲液溶胶的散射光很弱。必须指出,在瑞利公式的推导中忽略了密度和浓度的涨落所造成的光学不均匀性,正是注意到这一点,1944 年德拜(Debye)将光散射应用于高分子体系。20 世纪 70 年代,华裔美籍科学家朱鹏年又根据加强入射光(激光)的设想,不仅可测粒子的大小、高分子化合物的分子量,还可测定高分子在溶液中活动的顺序等。

在实用上,应用光散射现象的原理设计制成了超显微镜,扩大了人们的视力范围。

§26.3 扩散与 Brown 运动

所谓扩散,即质点自浓度大的区域移向浓度小的区域,在没有外力场的条件下,最后达到浓度均匀的状态,根据 Fick 第一定律:

$$\Phi_{\mathrm{d}} = \frac{\mathrm{d}m}{A\mathrm{d}t} = -D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} \tag{26.3.1}$$

式中 Φ_{d} 表示单位时间内通过单位横截面扩散的物质量,称为"通量";$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$ 表示沿扩散方向(x)的浓度 c 随距离的变化(浓度梯度);c 表示单位体积内分散相的质量。因扩散方向上之浓度梯度是负值,加一负号,使扩散速率变为正值。式(26.3.1)中的 D 为扩散系数,是质点扩散能力的度量,是单位浓度梯度下之扩散速率。

由上可见,表述溶胶扩散性质的是扩散系数 D,通过 D 之测量为我们提供溶胶的一些基本性质,根据研究可得

$$D=\frac{RT}{6\pi\eta rN_{\mathrm{A}}}=\frac{RT}{fN_{\mathrm{A}}} \tag{26.3.2}$$

式(26.3.2)中的 r 为胶体质点的半径，η 为分散介质的粘度，f 称为摩擦系数，存在关系 $f=6\pi\eta r$，亦称 Stokas 关系式。由上二式可知，就体系而言，浓度梯度越大，扩散越快；就质点而言，半径越小，扩散能力越强。

Brown 运动是质点扩散的微观模型。因为悬浮于液体中的颗粒处在液体分子包围中，液体分子撞击着悬浮粒子，在某一瞬间颗粒所受的各个方向的碰撞未必能互相抵消，因而粒子向某一方向运动，但在另一时刻，这种撞击又使粒子向另一方向移动(图 26.3.1)。因此，扩散现象是布朗运动的宏观表现，而布朗运动是扩散的微观基础。

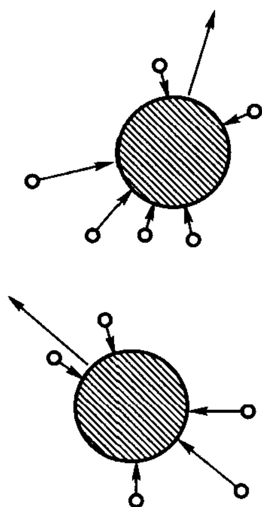


图 26.3.1 液体分子对胶体粒子的冲击

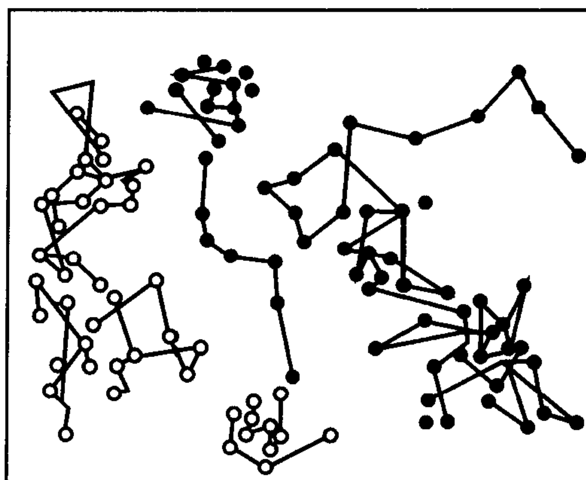


图 26.3.2 布朗运动

正是基于这点认识，布朗运动应与分子运动相类似，可以推导出悬浮粒子在时间 t 内平均位移 $\langle x\rangle$ 的爱因斯坦公式：

$$\langle x\rangle^2=\frac{RT}{N_{\mathrm{A}}}\frac{t}{3\pi\eta r} \tag{26.3.3}$$

式中 $\langle x\rangle$ 为在观测时间 t 内，粒子沿 x 方向的平均位移。与式(26.3.2)相对照，可得

$$D=\frac{\langle x\rangle^2}{2t} \tag{26.3.4}$$

根据式(26.3.3)，可以看到：

(1) 温度越高,布朗运动越激烈,质点的扩散能力也就越强。

(2) 对于大质点,由于质量大,每一次撞击运动状态的改变就小,扩散能力较小,即 $D\propto\frac{1}{r}$,由此可以通过对 D 之测量求算粒子的大小。

§26.4 外力场作用下的沉降平衡

在重力作用下的胶体体系可表现为两种倾向,一方面重力作用下的沉降造成浓度梯度,另一方面由于浓度梯度而推动扩散使浓度趋向均一,当两者相等时,重力场下粒子随高度的分布即不随时间而变,这就达到了沉降平衡。粒子数随高度之分布为

$$\frac{N_2}{N_1}=\exp\left[-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子}-\rho_{介质})\times\frac{gN_A(x_2-x_1)}{RT}\right] \qquad (26.4.1)$$

式中 N_1、N_2 分别为高度 x_1、x_2处之粒子数密度,r 为粒子半径,g 为重力加速度,ρ 为密度。

实际上,重力场作用下的沉降对一般胶体体系不明显,必须在更大的力场作用下加速其沉降作用,如超离心机产生的离心力场(图 26.4.1)。在离心机中,离心加速度应为

$$a=\omega^2x$$

式中 x 为粒子到转轴的距离,ω 为角速度,a 为离心力场强度,与重力加速度不同之处为 a 随 x 而变。

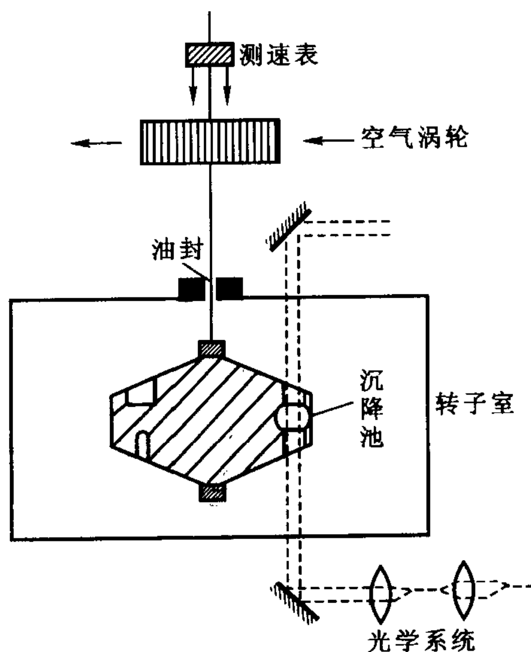


图 26.4.1 空气驱动的超离心机示意图

一个胶体颗粒在离心力场中受到三个作用力:离心力 F_c;由于胶体颗粒置换了分散介质的一些位置使其受到浮力 F_b;粒子以一定速率运动的摩擦力 F_d(或称粘滞力)。如以 1 mol 胶粒计算,他们之大小分别为:

$$F_c=\omega^2xM;F_b=\omega^2xM_0=MV\rho_0\omega^2x$$

$$F_d = N_A f \cdot \frac{dx}{dt}$$

上式中，V 为分散相的偏微比容(单位质量之体积)，M_0 为被 1 mol 分散相所排开的那一部分分散介质的质量，ρ_0 为分散介质的密度。

由于离心力场的强弱不同，胶体的沉降可分为两种：

(1) 在强离心力场时(如超离心机，$4\times10^5 \sim 6\times10^5$ 转/分)，沉降作用占绝对优势，由于沉降而产生的浓差引起扩散作用可忽略不计。当 $\vec{F}_c + \vec{F}_b + \vec{F}_d = 0$ 时，胶粒无加速度，匀速沉降，这就是沉降速率法。

(2) 在较弱的离心力场下，离心作用下的沉降与浓差作用下之扩散达到一平衡状态，浓度沿转轴分布，通过任一横截面之流量为零，这就是沉降平衡法。现分别介绍如下。

沉降速率法原理如下(图 26.4.2，图 26.4.3)。

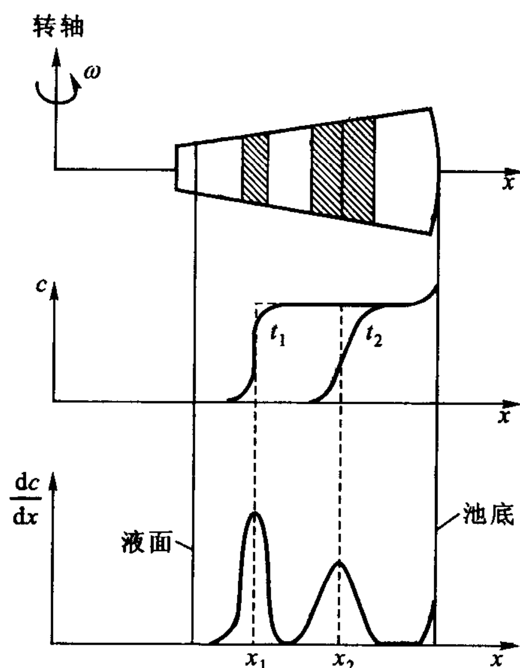


图 26.4.2 沉降速率实验中界面的移动

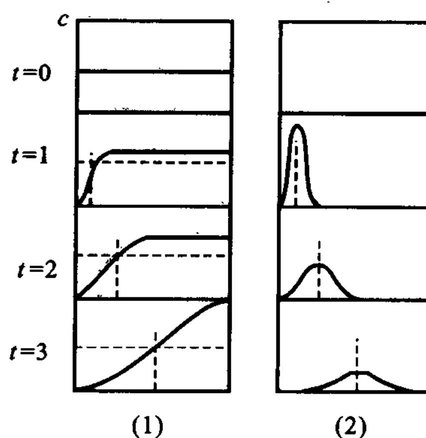


图 26.4.3 沉降速率示意图

(1) c 对 x 作图；(2) dc/dx 对 x 作图

因为

$$\vec{F}_c + \vec{F}_b + \vec{F}_d = 0 \qquad (26.4.2)$$

若假设溶液中沉降过程之阻力系数与扩散过程的阻力系数相等，即 $f_{扩散} = f_{沉降} = kT/D$，则

$$M\omega^2 x(1 - V\rho_0) = \frac{RT}{D} \cdot \frac{dx}{dt} \tag{26.4.3}$$

$$M = \frac{RTS}{(1 - V\rho_0)D} \tag{26.4.4}$$

$$S = \frac{1}{\omega^2 x}\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\omega^2}\frac{d\ln x}{dt} \tag{26.4.5}$$

其中 S 称为沉降系数,是胶粒在单位离心力场中的沉降速率,量纲为 s,一般取 10^{-13}s 为一个单位 S,称为"Svedberg 数"。积分式(26.4.5)可得

$$S = \ln\frac{x_2}{x_1}\Big/\omega^2(t_2 - t_1) \tag{26.4.6}$$

式(26.4.6)中的 x_2、x_1、t_2、t_1 及 ω 均为可测之量,故通过式(26.4.6) 可以测出胶体质点(或高分子)的分子量。

然而,S 值受分子形状大小及伸展状况之影响,一种伸展很长的分子或一种无规线团比起分子质量相同的紧密分子来,显然前者摩擦阻力大,因而 S 值就小。分子间相互作用对 D 及 S 也有影响,且与浓度有关,因而一般均将 S、D 值外推至浓度为零时。

$$\lim_{c\to 0} S = S_0 \qquad S_0 = M(1 - V\rho_0)/N_A f_0$$

$$\lim_{c\to 0} D = D_0 \qquad D_0 = RT/N_A f_0$$

现将一些实验结果列于表 26.4.1。

表 26.4.1 沉降速率法分子量测量结果

物质	T/K	$S_0\times10^3$/s	$D_0\times10^7$/cm$^2\cdot$s^{-1}	V_0/cm$^3\cdot$g^{-1}	$M\times10^{-4}$
溶菌酶	293	1.91	11.2	0.703	1.44
牛血清白蛋白	293	5.01	6.97	0.734	6.65
纤维原蛋白	293	7.9	2.02	0.706	33.0
丛矮病毒	293	132	1.15	0.74	1070

沉降平衡法原理如下(图 26.4.4)。

沉降线速率: $$v = \frac{dx}{dt} = \frac{M\omega^2 x(1 - V\rho_0)}{N_A f}$$

沉降质量速率: $$\frac{dm}{dt} = cA\frac{dx}{dt} \qquad (A:\text{横截面积})$$

根据式(26.3.1),扩散速率为

$$\frac{dm}{dt} = \phi_d A = -D\frac{dc}{-dx}\cdot A = \frac{RT}{N_A f}\frac{dc}{dx}\cdot A$$

应指出，重力场下的浓度梯度为 dc/dx，则离心力场下则为 $dc/(-dx)$。沉降平衡时，沉降质量速率与扩散速率数量相等，可得

$$\frac{dc}{c}=\frac{M\omega^2 x}{RT}(1-V\rho_0)dx$$

积分即可求出沉降平衡时胶体质点（及高分子）的分子量表达式

$$M=\frac{2RT\ln\frac{c_2}{c_1}}{(1-V\rho_0)\omega^2(x_2^2-x_1^2)} \quad (26.4.7)$$

式中 c_1、c_2、x_1、x_2 均可通过光学方法测得，由于式中不含有 D，理论上讲应比沉降速率法更精确，然而达到沉降平衡时间太长，当 $M>10^5$ 时，需几天至几个星期。

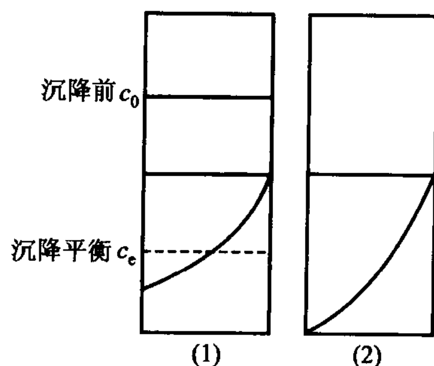


图 26.4.4　沉降平衡示意图

(1) c 对 x 作图，(2) dc/dx 对 x 作图

本方法对球型大分子如蛋白质等较好，对线性分子界面不清楚，且摩擦力大、不易测准。总之，沉降平衡法是目前分子量测定中较准确的方法，可自表 26.4.2 看出。

表 26.4.2　沉降平衡法测定分子量结果对照

物　质	化学式计算之 M	沉降平衡法测之 M
蔗糖	342.2	341.5
核糖核酸酶	13623	13740
溶菌酶	14305	14500
胰凝蛋白酶原	24767	25670

§26.5　带电的胶粒

如果将两个电极插入胶体溶液，通以电流，则可以发现胶体粒子向阴极或阳极移动。这种在电场中悬浮固体的移动叫作电泳（图 26.5.1）。若在电场中固相不动而液相流动，则称为电渗（图 26.5.2）。例如，在一个充满液体的毛细管网或粉末压成的膜片两端加以电场，则液体可沿着毛细管或膜片流动。若用压力将液体挤过毛细管网或粉末压成之膜片，则在毛细管网或膜的两端会产生电位差，称流动电势（图 26.5.3），这是与电泳相反的现象。固体质点在液相中沉降时也可产生电势，称为沉降电势。电动现象说明胶粒在介质中是带电的。

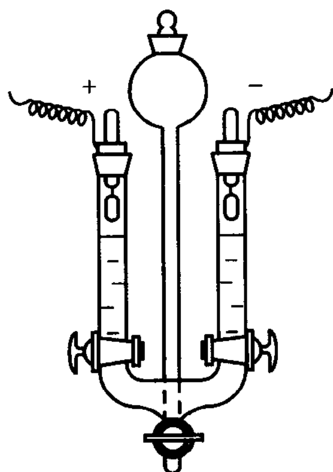


图 26.5.1　一种界面移动电泳仪

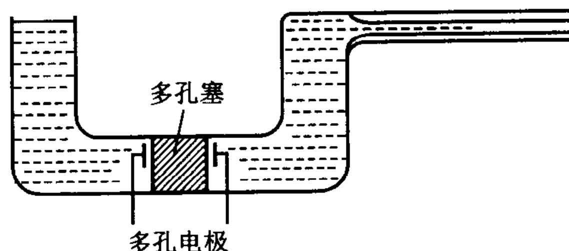


图 26.5.2　观测电渗时液体流速实验装置

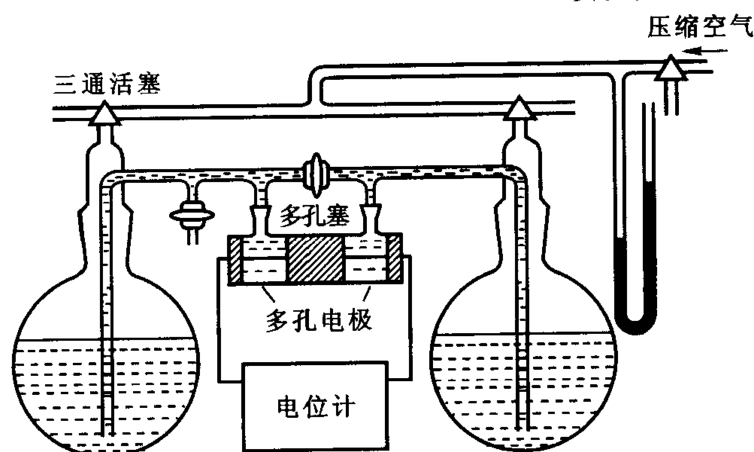


图 26.5.3　流动电势装置示意图

胶体粒子为什么带电呢？一般认为，胶粒在介质中是高分散状态，有巨大的表面积，它将吸附一些离子以趋稳定。这些离子可以是液体介质中的，也可以是其本身解离的，但一般来说主要是介质中的离子。这样，吸附正离子的胶体粒子就带正电，吸附负离子的就带负电。至于粒子表面吸附哪种离子要由粒子和分散介质的性质来决定。但是存在一个规则，就是被吸附的离子总是那些在固态粒子中原有的或相似

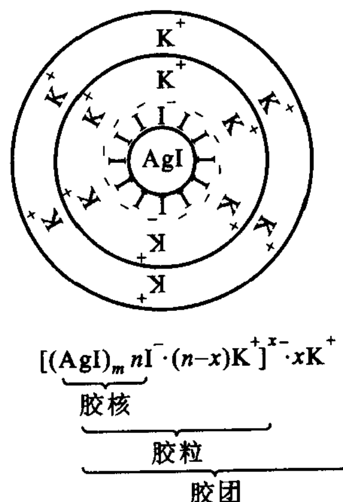


图 26.5.4　AgI 胶团结构示意图

的离子，有时也能和表面的某些原子形成难溶化合物（Fajans 规则）。

例如，在 $AgNO_3$ 及 KI 的溶液中生成的 AgI 胶体溶液，根据上面所说原则，若 KI 过量，则 AgI 要吸附溶液中的 I^-，而不是吸附 NO_3^-，因此 AgI 粒子带负电，其胶团结构如图 26.5.4，如果 AgI 粒子是在 $AgNO_3$ 过量的溶液中，显然就要吸附 Ag^+ 而带正电了（请画出其胶团结构及表达式）。

一般来说，带正电的胶粒有 Fe、Al、Cr、Ti、Zr、Ce、Cd 等的氢氧化物；带负电的胶粒有 Sb、As、Cu、Pb、Hg、Co 等的硫化物，以及 SiO_2、SnO_2、MnO_2、Au、Ag、Pb、Pd 等的胶粒。

§26.6 胶团的双电层结构

既然胶粒表面通过吸附而带电荷，则胶粒与介质间将存在电位降或电势，从而产生上节内所述及的各种电动现象。显然，这些现象与胶粒和介质间的电位分布是密切联系的。扩散双电层就是描述这种电位分布的图案（图 26.6.2）。

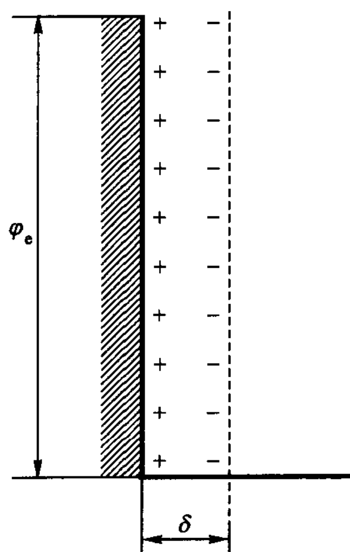


图 26.6.1 亥姆霍兹平板双电层模型

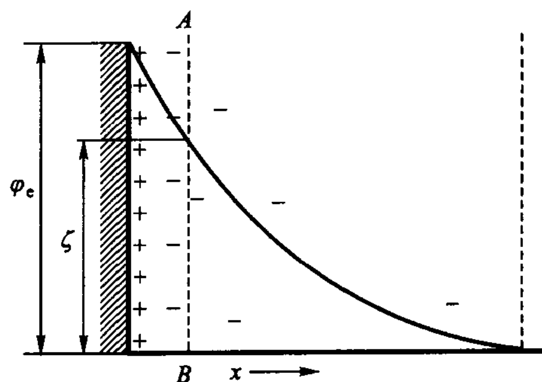


图 26.6.2 扩散双电层模型

在固－液界面处，固相表面由于解离或吸附离子而带电，故在它的周围将分布与固相表面电性相反的离子。由于离子的热运动和静电吸引作用的结果，使它们分散地分布在界面周围。取胶粒表面的一部分来看，其电荷分布如图 26.6.2。设固相表面吸附了正离子，故带正电荷。界面周围液相里有负离子，也

有正离子(未画出),但是因为固相表面电场的作用造成负离子多于正离子,称为负电荷过剩。图中固相表面带 10 个正电荷,在液相中就有过剩的 10 个负电荷。随着与界面距离增大,负离子的分布也由多面少,到了正电荷的电力线所不及的距离处,过剩的负电荷很快就等于零。在紧贴固相表面,负离子较多,成为紧密层;其他剩余的负离子因比较分散,称为扩散层(相当于"离子氛")(图 26.6.3)。当胶粒移动时,紧密层及其水化层随着一起移动,成为一个整体。故胶粒对于介质本体,就动力特性而言,其起作用的电势应是扩散层内的电势,即电动电势,习

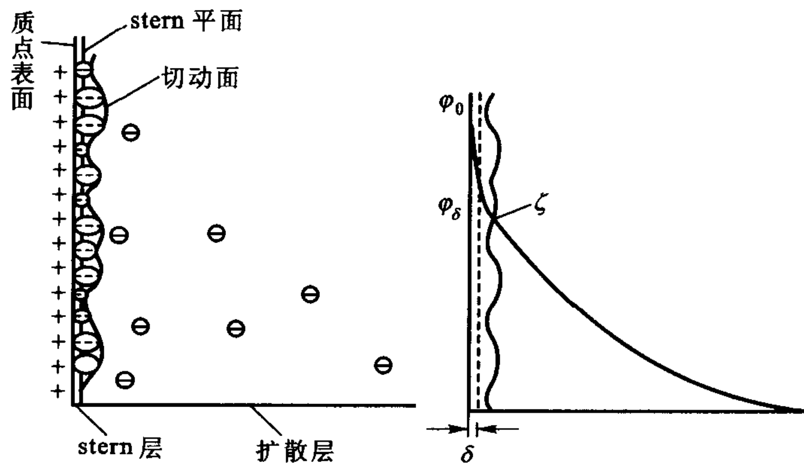


图 26.6.3　双电层的 Stern 模型

惯上称作"ζ 电势",而不是总的热力学电势 φ_0(相当于电极电势,见图 26.6.3)。ζ 和 φ_0 均随液相内离子浓度而变化,ζ 电势还随胶粒紧密层内离子浓度的改变而改变。在溶胶中加入较多"无关"电解质后,紧密层内与胶粒反电性的离子增加了,扩散层变薄,ζ 电势降低(图 26.6.4)。如果所加的电解质负离子被胶粒强烈吸附于紧密层内,甚至会引起 ζ 电势之变号。高价金属离子和有机盐离子

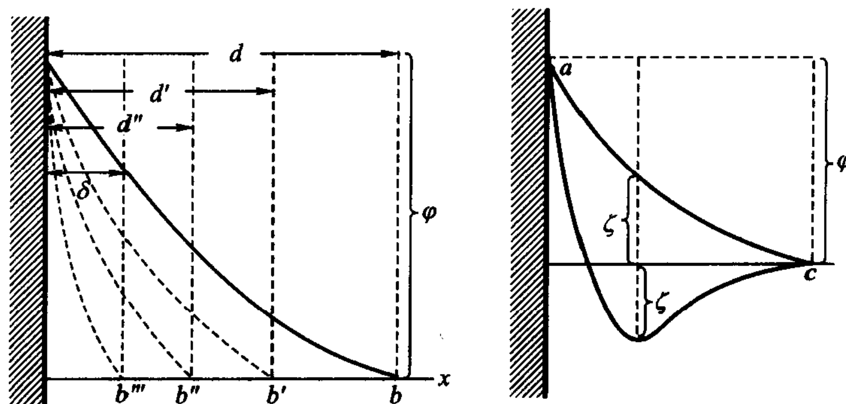


图 26.6.4　电解质对 ζ 势的影响

都具有这种作用,此时颗粒界面的热力学电势 φ_0 并未变化。当 $\zeta=0$ 时,称为等电状态。

§26.7 胶体稳定性——DLVO 理论简介

在胶团的双电层理论模型基础上,前苏联学者 Derjagwin 及 Ladall、荷兰学者 Verway 及 Overbeek 提出了有关胶体稳定性的理论,简称 DLVO 理论,其理论要点为:

(1) 胶粒存在着斥力势能和吸力势能,前者是带电胶粒接近时扩散层交联所产生的,与扩散层厚薄及 ζ 电势有关,后者是长程范德华力所产生的。

(2) 体系的总势能 U_T是斥力势能 U_R 和吸力势能 $U_A<0$ 的加和,即 $U_T=U_R+U_A$,U_R 与 U_A 的相对大小决定胶体的稳定性,当 $U_R>|U_A|$,$U_T>0$,胶体处于稳定状态;相反,$U_T<0$,胶粒相吸而聚集。

(3) U_R、U_A、U_T 均随胶粒间距离而改变,图 26.7.1 为势能曲线图,其中斥力是质点间距离 x 的负指数(e^{-kx}),而引力与 x 的 2~3 次方成反比,U_T 存在一峰值 U_{max},胶粒聚沉必须越过这一势垒。U_T 有二个低谷,只有落在第一最小值上,聚集才是永久的。

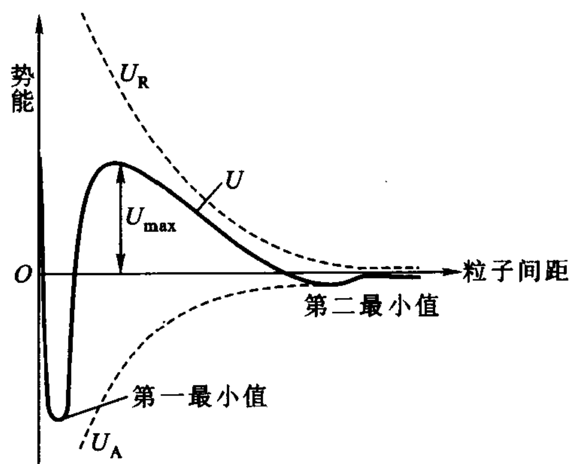


图 26.7.1 斥力势能、吸力势能及总势能曲线图

§26.8 胶体的聚析及保护

胶体的聚析

欲使胶体聚析,主要是设法破坏其带电性和动力稳定性,为此常要加入第三

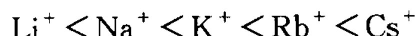
种物质(如电解质),我们称引起胶体聚析的物质为聚析剂(Coagulant)或称凝结剂。

(一) 电解质对胶体的聚析作用与所加电解质的性质、浓度有关,而且还与溶胶本身所吸附物质的电性有关。从一系列聚析实验可得以下几条规律:

(1) 起聚析作用的主要是反号离子,电解质负离子对带正电的溶胶起主要聚析作用,正离子对负电性溶胶起主要聚析作用,而聚析能力随离子价的增加而显著增加,这个规律称 Schulze - Hardy 规则。

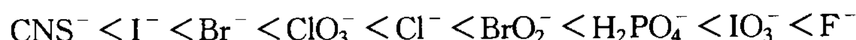
实验上一般测得的聚析值(聚沉值)是在指定条件下,使溶胶聚析所需的电解质的最低浓度,一般聚析值大致与反离子价的六次方呈反比。显然,Schulze - Hardy 规则对相干电解质不适用。

(2) 同价的正离子(如碱金属或碱土金属)对负电胶体的聚析能力,是随着离子水化半径减少而增加。如碱金属离子对负电胶体的聚析能力为:



$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

对于一价负离子聚析能力是:



$$CNS^- < I^- < Br^- < ClO_3^- < Cl^- < BrO_2^- < H_2PO_4^- < IO_3^- < F^-$$

(3) 对与溶胶电性同号的离子也有一定的作用,大的或高价的负(或正)离子对负(或正)电性胶体有一定的稳定作用。

(4) 一般说来,任何价数的有机离子都有非常强的聚析能力。

欲使胶体聚析而加入电解质的量并不是越多越好。当加入量过大时,由于反离子过多,甚至可以使胶粒带电的符号改变(相应 ζ 电势也变号),胶体反而不聚析。

利用加入电解质使胶体聚析的应用实例很多,日常生活中用卤水加入豆浆中而生成老豆腐就是一例。豆浆是蛋白质的负电胶体,而卤水中的阳离子有 Mg^{2+}、Ca^{2+}、K^+、Na^+ 等,它们的加入破坏了负电胶体的稳定性。

(二) 带电正负号不同的胶体相互的聚析作用。南方农村中常用明矾净水,其原理就是:在水中有带负电的胶体污物(主要是 SiO_2 溶胶),加入的明矾 [$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$] 在水中可以水解为 $Al(OH)_3$ 的正电胶体,正负电性胶体相互中和,即发生聚集。聚集时产生的絮状物表面积并不减少,称为絮凝。

(三) 物理因素对胶体聚集的影响。一些穿透能力比较强的辐射线(如 β 射线)可使某些正电胶体聚集,有时升高温度能使胶体聚集。

(四) 有机高分子凝结剂的优点是用量少、效率高。这类凝结剂主要是一些表面活性物质(如脂肪酸钠盐等)和聚酰胺类化合物(这类化合物的分子很大,有时可达 1000 万)。

溶胶的保护

若在疏液溶胶中加入足够数量的某些高分子化合物(如明胶、蛋白质、淀粉等)的溶液,则可以使胶体体系变得稳定,这种作用叫做保护作用。高分子化合物能对一些胶体起保护作用的原因在于:高分子化合物吸附在胶体粒子上,将它包起来,使本来与分散介质亲和力不强的分散相粒子借助于与分散介质亲和力强的高分子化合物的"保护"而提高了稳定性。同时,由于高分子吸附层有一定厚度,胶体质点接近时的相互吸引力被大大削弱。现在常用"金数"衡量各种高分子对溶胶的保护能力,指的是为保护 10 cm^3 0.006% 金溶胶在加入 1 cm^3 10% NaCl 溶液后,18 小时内不聚析所需高分子的最少量(以克计)。如用 100 cm^3刚果红溶胶在 0.16 g KCl 作用下 10 分钟后仍不变色所需亲液溶胶的毫克数称为"红数"。

保护胶体在生理上起着重要的作用。血浆中间的一部分磷酸钙可能是由于血浆蛋白质的保护作用而处于胶态的悬浮状态中,胆盐和胆汁蛋白质可以维持微溶的胆固醇和胆红素钙盐处于胶体状态……。

§26.9　高分子溶液的特性

胶体体系是分散体系的一种,只要分散相之质点大小符合 1 nm～0.1 μm 大小即是。疏液溶胶与高分子溶液同属于胶体体系,然而他们的性质与规律则有异有同,将其对比于表 26.9.1。

表 26.9.1　憎液溶胶、高分子溶液、小分子溶液性质对照表

疏液溶胶	高分子溶液	小分子溶液
胶粒,100 nm 范围	大分子,大小范围同左	分子或离子小于 1 nm
扩散慢	同左	扩散快
不能透过半透膜	同左	能透过半透膜
分散相在介质中不溶,借稳定剂的作用分散,是假溶液	在溶剂中自动溶解形成真溶液,溶质溶剂间有亲和力	同左
热力学上的不稳定体系	热力学上的稳定体系	同左
不符合相律,没有一定的溶解度	平衡体系,符合相律,有一定的溶解度	同左
多相体系,Tyndall 效应强	均相体系,Tyndall 效应微弱	均相体系,无 Tyndall 效应
粘度小(和水相似)	粘度大	粘度小

由表对比可见,属于颗粒大小不同引起的性质方面,高分子溶液与疏液溶胶相同。因此,我们在研究与质点大小有关的性状时,将两者放在一起来讨论,如动力性质、光学性质等。属于热力学性质或化学性质方面,则高分子溶液与小分

子真溶液基本上相同。然而,两者虽同属热力学上的稳定体系,性质上有较大差异。如果说小分子溶液还能生成近乎理想溶液的话,那么高分子溶液之行为主要表现为偏离理想溶液。

高分子溶液的非理想性在于高分子构象的复杂性,高分子化合物的相对分子质量一般以 10^5 计。如果是直链状,可拉直成一个粗细为 50 nm、长为 30 000 nm的细线。然而,它们一般均呈椭球状的无规线团,此外还有棒状、球状大分子。它们在生成高分子溶液时均有热效应,即 $\Delta H_m \neq 0$。另外,由于溶质、溶剂分子大小相差悬殊,它们生成溶液时之混合熵变 $\Delta_{mix}S$ 按下式计算:

$$\Delta_{mix}S = -R(n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2)$$

V_1、V_2 是溶剂与溶质的体积分数,据此算出的 ΔS 比理想混合熵往往要大几十或几百倍,因此在计算 ΔG 时,ΔH 与 ΔS 相比,ΔS 起决定作用,即溶解时不论是吸热还是放热,高分子溶液对理想溶液总是表现为负偏差,即溶剂的活度低于其理想值。

如若要使高分子溶液接近理想行为,一般其浓度很稀(如 0.1% ~0.2%),但是这样稀的溶液进行测量很困难,因其与溶剂性质相差无几了。因此,研究高分子溶液,往往需要在适当浓度下对有关性质进行测量,再求出浓度无限稀时的外推值。总之,浓度外推法是研究高分子溶液的一个重要的方法。

§26.10 高分子化合物的相对分子质量

由于高分子是由单体聚合生成,其相对分子质量(以下简称为分子量)分布并不均一,一般得到的分子量是统计平均值。由于高分子分子量的大小及分布宽窄直接影响性能,故必须了解这方面的信息。

以聚乙烯而言,只有分子量在 $1\times10^5 \sim 2\times10^5$ 间才合乎要求。当分子量分布较窄时,适于生产抗拉强度较高的牵伸制品,而分子量分布较宽的聚乙烯适于生产注塑制品,因分子量较低的组分流动性较好,起到增塑剂的作用。

根据测定分子量的实验方法,可将平均分子量进行分类。

(1) 数均分子量

$$\langle M_n \rangle = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum X_i M_i \tag{26.10.1}$$

(2) 重均分子量

$$\langle M_m \rangle = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \tag{26.10.2}$$

(3) z 均分子量

$$\langle M_z \rangle = \frac{\sum m_i M_i^2}{\sum m_i M_i} \tag{26.10.3}$$

式中 n_i、m_i、M_i分别为 i 段高分子的物质的量、质量、分子量。

根据统计平均的定义,可以找到各实验方法中所测物理量与平均分子量的关系。

设 P_i 为 i 部分分子量 M_i 时所测定的某项物理性质(渗透压、散射光强、……),当为稀溶液时(实验往往外推至 $b \to 0$),P_i 具有加和性。若

$$P_i = KM_i^{\alpha} b_i$$

K 为比例系数,b_i 为质量浓度($\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$),则

$$P = \sum P_i = \sum KM_i^{\alpha} b_i = K \langle M_p \rangle^{\alpha} b$$

$$\langle M_p \rangle^{\alpha} = \frac{P}{Kb} = \frac{K \sum M_i^{\alpha} b_i}{K \sum b_i}$$

因
$$b_i = n_i M_i$$

故
$$\langle M_p \rangle = \left[\frac{\sum M_i^{\alpha+1} n_i}{\sum n_i M_i} \right]^{\frac{1}{\alpha}}$$

如渗透压法 $\pi \propto M^{-1}$,即 $\alpha = -1$,则

$$\langle M_p \rangle = \left[\frac{\sum n_i M_i^{-1+1}}{\sum n_i M_i} \right]^{-1} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \langle M_n \rangle$$

属数均分子量。现讨论分子量分布之宽窄对各种平均分子量的影响。

设有二种分子量等量混合的高分子体系,如表 26.10.1,计算得到平均分子量如下。

表 26.10.1 混合分子体系的平均分子量

混合前的分子量	$\langle M_n \rangle$	$\langle M_m \rangle$	$\langle M_z \rangle$	$\langle M_m \rangle / \langle M_n \rangle$
1000 与 5000	3000	4333	4808	1.44
5000 与 10000	7500	8333	10714	1.11
1000 与 10000	5500	9182	10010	1.67

由表 26.10.1 可见,分子量不同的高分子对各种平均分子量的贡献是不同

的。$\langle M_n \rangle$对分子量小的高分子较敏感，分子量大的对$\langle M_m \rangle$的贡献较$\langle M_n \rangle$为大，对$\langle M_z \rangle$则更甚，同时还可以注意到，$\langle M_n \rangle < \langle M_m \rangle < \langle M_z \rangle$，由此，从三者差别之大小可见分子量分布之宽窄。

§26.11　高分子溶液的渗透压

在热力学篇中曾介绍过通过依数性测定分子量，在高分子分子量测定中，渗透压法是常用的方法。

溶液和纯溶剂中间有“半透膜”（只能透过溶剂分子）分隔，将产生渗透压Π。对于理想的稀溶液，如溶质为：

非电解质时，　　　　$\Pi = c_n RT$　（c_n 为摩尔浓度）

强电解质 $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ 时，　　　　$\Pi = (\nu_+ + \nu_-) c_n RT$

这是溶液的依数性之一，即溶剂的性质随溶质的质点总数而变，据此可以求得溶质之分子量 M，即

$$\Pi = c_n RT = \frac{n_2}{V} RT = \frac{m_2}{M} \frac{RT}{V} = \frac{bRT}{M}$$

$$M = \frac{bRT}{\Pi} \tag{26.11.1}$$

式中 b 为单位体积的溶质质量。

由于高分子溶液不能用近乎理想溶液之稀溶液直接进行测量，为了提高测量之精度往往就要提高浓度。然而此时适用于稀溶液的 $\Pi = bRT/M$ 必须进行修正。随着浓度之增大，分子间、高分子与溶剂分子间的相互作用力不可忽略，这时渗透压公式可用浓度的幂级数展开式表示：

$$\Pi = RT(A_1 b + A_2 b^2 + A_3 b^3 + \cdots) \tag{26.11.2}$$

式中 A_1、A_2、A_3 称作“维利系数”。将其与 $\Pi = \dfrac{bRT}{M}$ 对照，可得 $A_1 = 1/M$，即第一维利系数 A_1 必为 $1/M$。第二、第三维利系数代表非理想程度，它反映了高分子间、高分子与溶剂分子间的相互作用力。对高分子溶液，b^3 项后往往可忽略不计。于是便得

$$\Pi / b = RT(1/M + A_2 b) \tag{26.11.3}$$

例　25 ℃下，牛血清蛋白的渗透压数据为：

b/kg·m^{-3}	18	30	50	56
Π/kPa	0.75	1.36	2.54	2.96

求牛血清蛋白的摩尔分子质量。

解 将实验数据处理如下：

b/kg·m^{-3}	18	30	50	60
$(\Pi/bRT)\times10^{-2}$/ mol·kg^{-1}	1.68	1.83	2.07	2.13

作 $\Pi/bRT-b$ 图，截距为 1.47×10^{-2}。

$$M=1/1.47\times10^{-2}\ \text{kg·mol}^{-1}=68\ \text{kg·mol}^{-1}$$

对于同一种分子，通过不同浓度测定 Π 值，作 $\Pi/b-b$ 图，如图 26.11.1，在稀溶液段作曲线外推至 $b\to0$，几乎交于同一点，即使不同溶剂的斜率 A_2 各不相同，但截距为同一点。这就说明，对理想行为之偏差产生于分子与溶剂间的相互作用。可以说，A_2 的物理意义应为高分子链段间、高分子与溶剂分子间相互作用程度之量度。

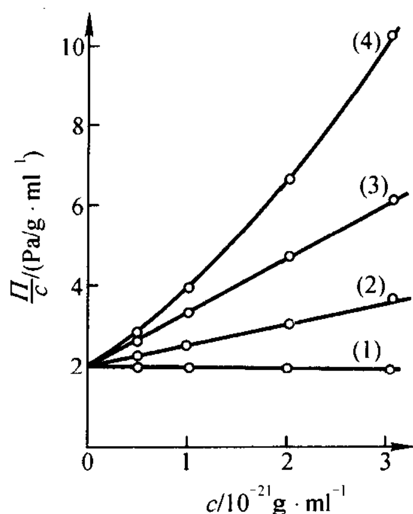


图 26.11.1 聚甲基丙烯酸甲酯(M = 128 000)在不同(良、不良)溶剂中的比浓渗透压与浓度的关系

溶剂：(1) 间二甲苯(不良溶剂)；(2) 丙酮；(3) 二氧化环；(4) 氯仿(良溶剂)

渗透压法测量技术之关键是半透膜的选择。由于高分子分子量分布很宽，特别是当含低分子量较多时，膜漏是个严重的问题。如一平均分子量为 2×10^5 的高分子化合物，只要有 1% (质量分数) $M=500$ 的分子存在，测量所得该高分子化合物的分子量降低至 4 万，这也就是为什么用渗透压法测分子量时要将高分子进行分级的理由。渗透压法的作用不仅在于测定分子量 M 及 A_2 值，还可以通过不同温度 T 时之 Π 测定，推算稀释热 ΔH 及稀释熵 ΔS，这些性质数据都是检验高分子溶液理论可靠性的基本热力学数据。

§26.12 Donnan平衡及膜电势

设有一种大分子电解质 Na_zP,能在溶液中解离为 Na^+ 和 P^{z-}(大离子)。现利用半透膜把此溶液(β) 与 NaCl 溶液(α) 隔开(图 26.12.1)。所用半透膜只允许 Na^+、Cl^- 和水分子透过,不允许大离子 P^{z-} 通过。假定开始时两边浓度不同,$c_\beta < c_\alpha$,则 Na^+ 和 Cl^- 都将通过半透膜,从 α 相扩散至 β 相,但 P^{z-} 只能在 β 相存在。根据电中性的原则,每有 1 mol Na^+ 通过半透膜时必有 1 mol Cl^- 相随,故达到平衡时,α、β 两相的浓度分布将如图 26.12.1(b)。此时,对于 Na^+ 和 Cl^- 而言,它们在两相的化学势并不相等,这是因为 P^{z-} 在 β 相的存在使 Na^+ 和 Cl^- 的扩散不能达到无半透膜存在时的平衡状态,相间电势 $\Delta_\beta^\alpha\phi$ 阻止了 Na^+ 和 Cl^- 的进一步扩散,从而达到了有半透膜存在之下的新的平衡,这就是所谓 Donnan 平衡。所建立的 $\Delta\phi$ 称为 Donnan 电势 ϕ_D,这一情况与可逆电极电势的建立有相似之处。根据 Donnan 平衡膜两边同一离子 i 的电化势相等,即

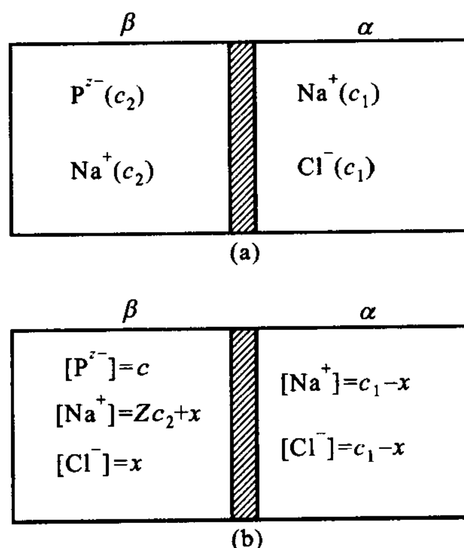


图 26.12.1 膜平衡前后的离子浓度

$$\mu_i^{\ominus\alpha} + RT\ln a_i^\alpha + z_iF\phi^\alpha = \mu_i^{\ominus\beta} + RT\ln a_i^\beta + z_iF\phi^\beta$$

根据 $\mu_i^{\ominus\alpha} = \mu_i^{\ominus\beta}$ 及 $\Delta\phi = \phi_R - \phi_L$ 的规则,

$$\phi_D = \phi_\alpha - \phi_\beta = \frac{RT}{z_iF}\ln\frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \tag{26.12.1}$$

i 为 Na^+ 时

$$\phi_D = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Na^+}^\beta}{a_{Na^+}^\alpha} \tag{26.12.2}$$

i 为 Cl^- 时

$$\phi_D = \frac{RT}{-F}\ln\frac{a_{Cl^-}^\beta}{a_{Cl^-}^\alpha} \tag{26.12.3}$$

根据上二式,可得:

$$(a_{Na^+}a_{Cl^-})_\alpha=(a_{Na^+}a_{Cl^-})_\beta \tag{26.12.4}$$

即 Donnan 平衡时，半透膜两边的小电解质分子的离子活度积相等。

由于$[Na^+]_\beta=[Cl^-]_\beta+z[P]$及$[Na^+]_\alpha=[Cl^-]_\alpha$，可以推导得

$$[Na^+]_\beta-[Na^+]_\alpha=\frac{z[P][Na^+]_\beta}{[Na^+]_\alpha+[Na^+]_\beta}=\frac{z[P][Na^+]_\beta}{[Cl^-]_0+z[P]} \tag{26.12.5}$$

由于$2[Cl^-]=[Cl^-]_0=[Cl^-]_\alpha+[Cl^-]_\beta$，可得

$$[Cl^-]_\beta-[Cl^-]_\alpha=-\frac{z[P][Cl^-]_\beta}{[Cl^-]_\alpha+[Cl^-]_\beta}=-\frac{z[P][Cl^-]_\beta}{[Cl^-]_0} \tag{26.12.6}$$

这是求膜两边小离子分布的简便计算公式，也可根据 Donnan 平衡的性质，求得

$$\frac{a^\alpha_{Na^+}}{a^\beta_{Na^+}}=\left(\frac{z[Na^+]^\beta_0}{[Na^+]^\alpha_0}+1\right)^{-1}\quad（设\ \gamma_i=1） \tag{26.12.7}$$

$$\phi_D=\frac{RT}{F}\ln\frac{a^\beta_{Na^+}}{a^\alpha_{Na^+}}=\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{z[Na^+]^\beta_0}{[Na^+]^\alpha_0}+1\right) \tag{26.12.8}$$

上式说明，当初始浓度 $c^0_\beta \ll c^0_\alpha$ 时，$\phi_D \to 0$，即由于大分子电解质的浓度很小，Donnan 电势可以忽略，接近于正常的扩散平衡。另外，如图 26.12.1，不论初始浓度如何改变，ϕ_D 总有正值，即有 P^{z-} 存在的相在平衡时有阻止小离子进一步扩散的倾向，而 ϕ_D 的大小则与平衡时两相离子分布有关，从而可以推理，如果大分子电解质有正的大离子 P^{z+}，ϕ_D 将有负值。由于生物体的细胞膜实际上是各种带有生理活性的半透膜，体液中存在着各种小离子(Na^+，K^+，Cl^-，……)和大离子(蛋白质、醇、……)，故 Donnan 平衡对于控制生物体内的离子平衡和信息传递是非常重要的。另外，各种 pH 指示电极和离子选择电极的膜电势也与 Donnan 电势有着密切联系(膜电势是 Donnan 电势和扩散电势联合作用的结果)。

以上的讨论是忽略了半透膜所引起的渗透压效应，这是允许的。因为液体的摩尔体积较小，高分子溶液的渗透压一般只有十几个千帕，故 ΠV 对 ΔG 的影响可以忽略不计。

参考资料及课外阅读资料

1. Ayao Kitahara, Akira Watanabe. 界面电现象 . 邓彤，赵学范译 . 北京：北京大学出版社，1992

2．杨左海．细胞膜电势的几种电化学模型．大学化学，1995，10(3)：33
3．朱永祥，高玉书．关于高聚物分子量测定方法的分类问题．化学通报，1988，2：36
4．Veno K，Kina K．Colloid Titration—A Rapid Method for the Determination of Charged Colloid．J Chem Educ，1985，62：627
5．李连之，周永洽．激光散射及其在蛋白质溶液研究中的应用．大学化学，1998，13(3)：26

习　题

1．某一球形胶体粒子，20 ℃时扩散系数为 $7\times10^{-11}m^2\cdot s^{-1}$，已知胶粒密度为 1334 $kg\cdot m^{-3}$，水的粘度系数为 0.0011 Pa·s，求胶粒半径及摩尔质量。

[2.8×10^{-9}m，$M=73.8kg\cdot mol^{-1}$]

2．30 ℃时，0.100 dm^3 羰基血红朊溶液中含溶质 0.000 96 kg，溶液密度为 0.9469 $kg\cdot dm^{-3}$，溶质的比容 0.755 $dm^3\cdot kg^{-1}$，在高速离心机中沉降测得如下数据：

	t/h	Δx/m	x/m	转速/min^{-1}
(1)	0.5	0.000 74	0.045 25	39 300
(2)	0.5	0.000 78	0.046 01	39 400

Δx 为界面移动距离，x 是在规定时间内溶液界面离轴心的平均距离。已知扩散系数为 $7.00\times10^{-11}m^2\cdot s^{-1}$，求羰基血红朊的摩尔质量。[68.8 $kg\cdot mol^{-1}$]

3．在一个 $Al(OH)_3$ 溶液中加入 KCl 溶液（浓度为 80 $mmol\cdot dm^{-3}$），刚好沉淀，加入草酸钾使溶液沉淀的浓度为 0.4 $mmol\cdot dm^{-3}$，问此溶胶带正电还是负电？若加入 $CaCl_2$ 溶液，使之沉淀需要多大浓度？　[正电，40 $mmol\cdot dm^{-3}$]

4．在三个试管中盛 0.02 dm^3的 $Fe(OH)_3$ 溶胶，分别加入三种电解质使其聚沉，不同浓度所需量如下：

	NaCl	Na_2SO_4	Na_3PO_4
c/$mol\cdot dm^{-3}$	1.00	0.005	0.003 3
V/dm^3	0.021	0.125	7.4×10^{-3}

试计算各电解质的聚沉值、聚沉值之比，有人提出一般聚沉值大致与反离子价的 6 次方成反比，根据以上实验事实请对此规则作出评论。

[聚沉值：0.512 $mol\cdot dm^{-3}$，$4.31\times10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$，$8.91\times10^{-4}mol\cdot dm^{-3}$；聚沉值之比为：1∶119∶575]

5. 血清蛋白质溶解在缓冲溶液中，改变 pH 值，并通以一定电压，测定电泳距离为

pH	3.76	4.20	4.82	5.58
Δx/cm	0.936	0.238	0.234	0.700
	向阴极移动		向阳极移动	

试确定蛋白质分子的等电点，并说明蛋白质分子带电性质与 pH 值关系。
[pI = 4.5]

6. AOT 是一种表面活性剂，其学名是丁二酸二(-2-乙基)己酯磺酸钠。

(1) AOT 属下列表面活性剂中哪一种类型？

(A) 非离子型　(B) 阴离子型　(C) 阳离子型　(D) 两性型

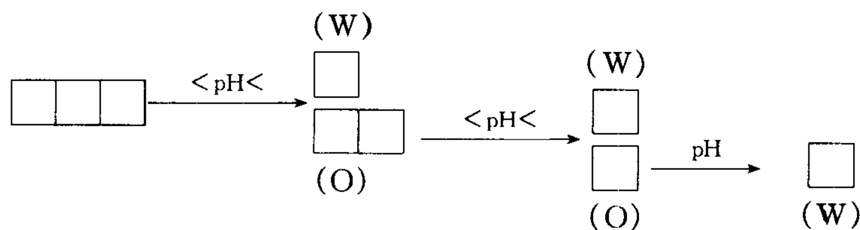
(2) 将 50 $mmol \cdot dm^{-3}$的 AOT 水溶液与异辛烷以 1:2 的体积比混合后，AOT 在异辛烷(有机相)中形成胶团萃取体系，请画出在有机相里形成的胶团模型。

(3) 利用上述 AOT 胶团体系，可通过萃取法分离蛋白质。现有一水溶液，含有下列蛋白质：

序号	蛋白质	分子量	等电点 pI
A	溶菌酶	14 500	11.1
B	核糖核酸酶	13 700	7.8
C	血红蛋白	64 500	6.7
D	半血清蛋白	68 000	4.9
E	α-淀粉酶	24 000	4.7
F	胰蛋白酶	23 800	0.5

调节溶液 0.5<pH<4.7，研究结果发现只有三种蛋白质被萃取到胶团中去，请写出它们的序号。

(4) 设计一最少步骤的分离框图，最终三种被分离的蛋白质均在水相中，或者将蛋白质序号逐步填入下述方框，带箭头的横线填写分离条件，如 pH 值范围，O 代表含胶团体系的有机相，W 代表水相。



7. 请证明用光散射法所测的分子量属重均分子量。

8. 298 K 时，0.1 dm^3 水溶液中含 0.5 g 核糖核酸酶和 0.2 $mol \cdot dm^{-3}$的

NaCl，产生 983 Pa 的渗透压，该半透膜除核糖核酸酶外其它物质均能通过。

(1) 求核糖核酸酶的摩尔质量。

(2) 如果在 NaCl 的量很少条件下进行，将会产生什么偏差，为什么？

9．粘度法测分子量是实验室中常用的方法，主要根据特性粘度$[\eta]=KM_r^{\alpha}$，式中 K 及 α 为经验常数，且在稀溶液时，特性粘度具有以下关系：

$$\frac{\eta_r-1}{c}=\frac{\eta_{sp}}{c}=[\eta]+K'[\eta]^2c$$

$$\frac{\ln\eta_r}{c}=[\eta]-\beta[\eta]^2c$$

实验测得聚苯乙烯的苯溶液的下列数据：

$c/\mathrm{g\cdot dm^{-3}}$	0.78	1.12	1.50	2.00
η_r	1.206	1.307	1.423	1.592

已知特性常数 $K=1.03\times10^{-5}\,\mathrm{dm^3\cdot g^{-1}}$，$\alpha=0.74$，请求聚苯乙烯摩尔质量。

[$M=8.20\times10^2\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$]

10．将某单元酸(HR)0.0013 kg 溶于 0.1 $\mathrm{dm^3}$ 的稀盐酸溶液后完全解离。如果将此溶液(β)用半透膜与膜外 0.1 $\mathrm{dm^3}$ 蒸馏水(α)隔开，达到平衡后，测得膜外 pH＝3.26，膜电势为 34.9 mV，试计算：

(1) 膜内溶液的 pH 值。

(2) 单元酸 HR 的摩尔质量。

[$\mathrm{pH}(\beta)=2.67$，$M(\mathrm{HR})=6.516\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$]

11．旋复花素[$(C_6H_5O_5)_x$]摩尔质量 $M_2=5.2\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$，$\rho=1.35\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$，取 1.00 g 配水溶液 100 g，根据 $\Delta_{mix}S=-R_i\sum n_i\ln x_i$ 计算 $\Delta_{slon}S$，设 $\Delta_{slon}H=0$，请求 $\Delta_{slon}G$。　[$0.0287\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$-8.55$ J]

12．根据扩散的推动力是化学势的负梯度，$F=-\dfrac{1}{N_A}\dfrac{d\mu}{dx}$及胶粒与分散介质之间摩擦系数 f 可用 Stokes 公式 $f=6\pi\eta r$ 计算，设胶粒运动速率为 v，请推导 $D=RT/(6\pi\eta rN_A)=RT/fN_A$。

13．某一高分子化合物溶在水中，300 K 时进行沉降平衡实验，作 $\ln(c/c^{\ominus})-(r/\mathrm{cm})^2$ 图有较好的线性关系，斜率为 729 $\mathrm{cm^{-2}}$，离心机转速为 50 000 r.p.m，溶质的比容为 0.61 $\mathrm{cm^3\cdot g^{-1}}$，计算溶质的摩尔质量。　[$3.4\times10^3\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$]

14．Sato K 于 1976 年论文中报告了 $T=303$ K 时的如下结果。氯丁橡胶

($\rho=1.25\ g\cdot cm^{-3}$)在甲苯($\rho=0.858\ g\cdot cm^{-3}$)中测定了不同浓度之渗透压:

$\rho/mg\cdot cm^{-3}$	1.33	2.10	4.52	7.18	9.87
$\Pi/N\cdot m^{-2}$	0.030	0.051	0.132	0.246	0.390

请求氯丁橡胶的摩尔质量和第二渗透维利系数。

[$1.26\times10^5\ g\cdot mol^{-1}$, $1.23\times10^4\ dm^3\cdot mol^{-1}$]

15. 有一大分子电解质 $Na_{20}P$,摩尔质量 $M=100\ kg\cdot mol^{-1}$,有一半透膜,膜左边为 1.00 g/100 cm^3 的 $Na_{20}P$ 溶液,膜右边为 0.001 0 $mol\cdot dm^{-3}$ NaCl(aq),请求$[Na^+]_L$及 Donnan 电势。

[$2.4\times10^{-4} mol\cdot dm^{-3}$, -0.052 V]

附　　录

一、数学基本知识

A. 微分关系

1. 全微分条件

设 z 是独立变量 x_1、x_2、…、x_n 的连续可微函数，即

$$z = z(x_1, x_2, \cdots, x_n)$$

它的全微分

$$\mathrm{d}z = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial z}{\partial x_i}\right)_{x_{j \neq i}} \mathrm{d}x_i \qquad \text{(A-1)}$$

是一个线性微分式。

定理：一个线性微分式

$$\mathrm{d}z = \sum_{i=1}^{n} M_i(x_1, \cdots, x_n)\mathrm{d}x_i \qquad \text{(A-2)}$$

是全微分的充分必要条件是

$$\frac{\partial M_i}{\partial x_j} = \frac{\partial M_j}{\partial x_i} \qquad (i, j = 1, 2, \cdots, n) \qquad \text{(A-3)}$$

共有$\frac{n(n-1)}{2}$个。此关系很重要，故有各种名称，有的称之为完整微分条件、倒易关系、Euler 关系等等。

当只有两个独立变量时，线性微分式

$$\mathrm{d}z = M(x, y)\mathrm{d}x + N(x, y)\mathrm{d}y \qquad \text{(A-4)}$$

是全微分的充分必要条件为

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \qquad \text{(A-5)}$$

2. 循环关系与链关系

今有三个量 x、y、z 互为函数关系，而且其中只有两个是独立的。

设 $z=z(x,y)$，则

$$\mathrm{d}z=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\mathrm{d}x+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\mathrm{d}y \tag{A-6}$$

设 $x=x(y,z)$，则

$$\mathrm{d}x=\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\mathrm{d}y+\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\mathrm{d}z \tag{A-7}$$

将式(A-7)代入式(A-6)并整理可得

$$\mathrm{d}z=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\mathrm{d}z+\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]\mathrm{d}y \tag{A-8}$$

由于 x、y、z 中只有两个是独立的，不妨就选 y、z 为独立量，这样式(A-8)对任意的 $\mathrm{d}y$，$\mathrm{d}z$ 都恒能成立，特别是当 $\mathrm{d}y=0$，$\mathrm{d}z\neq0$ 时，则得下列的链关系：

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y=1 \tag{A-9}$$

或

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=\frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y} \tag{A-10}$$

而当 $\mathrm{d}y\neq0$，$\mathrm{d}z=0$ 时，则得

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x=0 \tag{A-11}$$

或

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x=-1 \tag{A-12}$$

此式称为循环关系，它表明了三个偏微商之间所存在的确定关系。式(A-10)与式(A-12)也是常用的关系式。

练习　理想纯物质气体的物态方程为 $pV=nRT$，请对定量的该气体验证循环关系的正确性。

B. 齐次函数及其 Euler 定理

若函数 $y=f(x_1,x_2,\cdots,x_r)$ 对于任何 λ，x_1，x_2，x_r 都恒能满足下列关系

式：

$$f(\lambda x_1,\lambda x_2,\cdots,\lambda x_r)=\lambda^m f(x_1,x_2,\cdots,x_r) \tag{B-1}$$

则称函数 $f(x_1,x_2,\cdots,x_r)$为关于 $x_1,x_2,\cdots,x_r$ 的 m 次齐次函数。不言而喻，λ 所取的值应当使得λ^m 有确定的意义。例如，当 $m<0$ 时应有 $\lambda\neq 0$；当 $m=\frac{1}{2}$ 时应有 $\lambda\geqslant 0$。简而言之，若函数 $y=f(x_1,x_2,\cdots,x_r)$的自变量 $x_1,x_2,\cdots,x_r$都扩大相同的 λ 倍时，函数 $y=f(x_1,x_2,\cdots,x_r)$的值将随着扩大 λ^m 倍，则称此函数是关于这些自变量 $x_1,x_2,\cdots,x_r$ 的 m 次齐次函数。

齐次函数联系的面较广，热力学中主要涉及的是一次和零次齐次函数。

例如，质点的动能 $T(\dot{x},\dot{y},\dot{z})=\frac{1}{2}m(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)$是关于速度分量 $\dot{x}$、$\dot{y}$、$\dot{z}$的二次齐次函数，而理想混合气体的体积 $V=(n_1+n_2+\cdots+n_r)\frac{RT}{p}$是关于物质的量$n_1,n_2,\cdots,n_r$的一次齐次函数。

定理 1 若函数 $f(x,y,z)$和 $g(x,y,z)$分别是关于 x、y、z 的 m 次和 n 次齐次函数，则函数$\frac{f(x,y,z)}{g(x,y,z)}$必是关于 x、y、z 的 $m-n$ 次齐次函数。这就是说，两个关于相同自变量的齐次函数之比仍为齐次函数，而且其次数就是分子与分母的次数之差。

证 据齐次函数的定义知

$$f(\lambda x,\lambda y,\lambda z)=\lambda^m f(x,y,z)$$

$$g(\lambda x,\lambda y,\lambda z)=\lambda^n g(x,y,z)$$

因而

$$\frac{f(\lambda x,\lambda y,\lambda z)}{g(\lambda x,\lambda y,\lambda z)}=\frac{\lambda^m f(x,y,z)}{\lambda^n g(x,y,z)}=\lambda^{m-n}\frac{f(x,y,z)}{g(x,y,z)}$$

由此可知，$\frac{f(x,y,z)}{g(x,y,z)}$是关于 x、y、z 的 $m-n$ 次齐次函数。

定理 2 (Euler 定理)函数 $f(x_1,x_2,\cdots,x_r)$是关于 $x_1,x_2,\cdots,x_r$的 m 次齐次函数的充分必要条件为

$$\sum_{i=1}^{r} x_i\frac{\partial f}{\partial x_i}=mf \tag{B-2}$$

证 据齐次函数的定义

$$f(\lambda x_1,\lambda x_2,\cdots,\lambda x_r)=\lambda^m f(x_1,x_2,\cdots,x_r)$$

它是对于任意 $\lambda, x_1, x_2, \cdots, x_r$ 的恒等式，因而上式两边对 λ 微商仍应相等，故得

$$\sum_{i=1}^{r} \frac{\partial f(\lambda x_1, \lambda x_2, \cdots, \lambda x_r)}{\partial(\lambda x_i)} \frac{\partial(\lambda x_i)}{\partial \lambda} = m\lambda^{m-1} f(x_1, x_2, \cdots, x_r)$$

即

$$\sum_{i=1}^{r} x_i \frac{\partial f(\lambda x_1, \lambda x_2, \cdots, \lambda x_r)}{\partial(\lambda x_i)} = m\lambda^{m-1} f(x_1, x_2, \cdots, x_r)$$

上式既然对任意 λ 值都成立，特别是令 $\lambda = 1$ 时也应成立，这样即得

$$\sum_{i=1}^{r} x_i \frac{\partial f(\lambda x_1, \lambda x_2, \cdots, \lambda x_r)}{\partial x_i} = mf(x_1, x_2, \cdots, x_r)$$

于是必要性得证。关于充分性的证明此不论述，感兴趣者可参阅有关专著。

定理 3　若函数 $f(x_1, x_2, \cdots, x_r)$ 是关于 $x_1, x_2, \cdots, x_r$ 的 m 次齐次函数，则 $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ 是关于 $x_1, x_2, \cdots, x_r$ 的 $m-1$ 次齐次函数。

证　由于 $f(x_1, x_2, \cdots, x_r)$ 是关于 $x_1, x_2, \cdots, x_r$ 的 m 次齐次函数，根据 Euler 定理则得

$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial f}{\partial x_2} + \cdots + x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + \cdots + x_r \frac{\partial f}{\partial x_r} = mf$$

将此式两边都对 x_i 偏微商，即得

$$x_1 \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_1} + x_2 \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_2} + \cdots + \frac{\partial f}{\partial x_i} + x_i \frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} + \cdots + x_r \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_r} = m \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

将等式左边的 $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ 移到等式右边，则得

$$\sum_{j=1}^{r} x_j \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) = (m-1)\frac{\partial f}{\partial x_i}$$

根据 Euler 定理的充分性，上式表明 $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ 是关于 $x_1, x_2, \cdots, x_r$ 的 $(m-1)$ 次齐次函数。推广而之，若 $f(x_1, x_2, \cdots, x_r)$ 是关于 $x_1, x_2, \cdots, x_r$ 的 m 次齐次函数，则 $\frac{\partial^l f}{\partial x_i^l}$ 是关于 $x_1, x_2, \cdots, x_r$ 的 $m-l$ 次齐次函数。

C. Jacobi 行列式

Jacobi 行列式就是函数行列式。它是偏微商变换运算的一个有力工具。我们讨论两个独立变量的情况。多变量的与之完全类似。

设 u、v 都是两个独立变量 x、y 的函数，即 $u=u(x,y)$，$v=v(x,y)$，Jacobi行列式为

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}\equiv\begin{vmatrix}\frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y}\\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y}\end{vmatrix}=\frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y}-\frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x} \tag{C-1}$$

其中$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}$是函数行列式的符号。为书写简便，式中偏微商的脚标未加注明。

Jacobi 行列式具有下列重要性质：

(1) $$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y=\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} \tag{C-2}$$

(2) $$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}=-\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)}=\frac{\partial(-v,u)}{\partial(x,y)} \tag{C-3}$$

(3) 设 u、v、r、s 都是独立变量 x、y 的函数，则

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}=\frac{\partial(u,v)}{\partial(r,s)}\frac{\partial(r,s)}{\partial(x,y)} \tag{C-4}$$

(4) $$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}=\frac{1}{\dfrac{\partial(x,y)}{\partial(u,v)}} \tag{C-5}$$

D. 若干数学公式

微积分公式

$$\frac{\mathrm{d}a^x}{\mathrm{d}x}=a^x\ln a \qquad \frac{\mathrm{d}(u/v)}{\mathrm{d}x}=\frac{v\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x}-u\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}}{v^2}$$

$$\int a^x\mathrm{d}x=\frac{a^x}{\ln a}+c \qquad \int\ln x\,\mathrm{d}x=x\ln x-x+c$$

$$\int u\mathrm{d}v=uv-\int v\mathrm{d}u \qquad \int(ax+b)^n\mathrm{d}x=\frac{(ax+b)^{n+1}}{a(n+1)}+c\,(n\neq 1)$$

$$\int\frac{x\mathrm{d}x}{ax+b}=\frac{x}{a}-\frac{b}{a^2}\ln(ax+b)+c$$

$$\int \frac{x^2 \mathrm{d}x}{ax+b} = \frac{1}{a^3}\left[\frac{(ax+b)^2}{2} - 2b(ax+b) + b^2 \ln(ax+b)\right] + c$$

函数展开成级数：

$$(1 \pm x)^n = 1 \pm nx + \frac{n(n-1)}{2!}x^2 \pm \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}x^3 + \cdots + \frac{(\pm 1)^k n!}{(n-k)!\ k!}x^k \qquad (x^2 < 1)$$

$$(1 \pm x)^{-n} = 1 \mp nx + \frac{n(n+1)}{2!}x^2 \mp \frac{n(n+1)(n+2)}{3!}x^3 + \cdots \mp \frac{(n+k-1)!}{(n-1)!\ k!}x^k \qquad (x^2 < 1)$$

$$\ln(1 \pm x) = \pm x - \frac{1}{2}x^2 \pm \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{4}x^4 \qquad (x^2 < 1)$$

$$e^{\pm x} = 1 \pm x + \frac{x^2}{2!} \pm \frac{x^3}{3!} + \cdots \qquad (x^2 < \infty)$$

$$(a+b)^n = a^n + na^{n-1}b + \frac{n(n-1)}{2!}a^{n-2}b^2 + \cdots + \frac{n!}{(n-k)!\ k!}a^{n-k}b^k + \cdots \qquad (b^2 < a^2)$$

二、SI 单位及常用基本常数

A. 国际单位制

SI 基本单位

量		单　位	
名　称	符　号	名　称	符　号
长　度	l	米	m
质　量	m	千克(公斤)*	kg
时　间	t	秒	s
电　流	I	安[培]*	A
热力学温度	T	开[尔文]	K
物质的量	n	摩[尔]	mol
发光强度	I_v	坎[德拉]	cd

常用的SI导出单位

量		单　位		
名　称	符号	名　称	符号	定　义　式
频　率	ν	赫[兹]	Hz	s^{-1}
能　量	E	焦[耳]	J	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$
力	F	牛[顿]	N	$kg \cdot m \cdot s^{-2} = J \cdot m^{-1}$
压　力	p	帕[斯卡]	Pa	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} = N \cdot m^{-2}$
功　率	P	瓦[特]	W	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} = J \cdot s^{-1}$
电荷量	Q	库[仑]	C	$A \cdot s$
电位;电压;电动势	U	伏[特]	V	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-1} = J \cdot A^{-1} \cdot s^{-1}$
电　阻	R	欧[姆]	Ω	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-2} = V \cdot A^{-1}$
电　导	G	西[门子]	S	$kg^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s^3 \cdot A^2 = \Omega^{-1}$
电　容	C	法[拉]	F	$A^2 \cdot S^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-2} = A \cdot s \cdot V^{-1}$
磁通量	Φ	韦[伯]	Wb	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot A^{-1} = V \cdot s$
电　感	L	亨[利]	H	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot A^{-2} = V \cdot A^{-1} \cdot s$
磁通量密度(磁感应强度)	B	特[斯拉]	T	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1} = V \cdot s \cdot m^{-2}$

用于构成十进倍数和分数单位的词头

因　数	词头名称	符　号	因　数	词头名称	符　号
10^{-1}	分	d	10	十	da
10^{-2}	厘	c	10^2	百	h
10^{-3}	毫	m	10^3	千	k
10^{-6}	微	μ	10^6	兆	M
10^{-9}	纳[诺]	n	10^9	吉[咖]	G
10^{-12}	皮[可]	p	10^{12}	太[拉]	T
10^{-15}	飞[母托]	f	10^{15}	拍[它]	P
10^{-18}	阿[托]	a	10^{18}	艾[可萨]	E

B. 一些物理和化学的基本常数

量	符　号	数　值	单　位
真空光速	c	299792458	$m \cdot s^{-1}$
真空导磁率	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$	$N \cdot A^{-2}$
		12.566370614…	$10^{-7} N \cdot A^{-2}$
真空电容率,$1/\mu_0 c^2$	ε_0	8.854187817…	$10^{-12} F/m$
牛顿引力常数	G	6.6723	$10^{-11} m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-2}$
普朗克常数	h	6.62606876	$10^{-34} J \cdot s$
$h/2\pi$	$\hbar$	1.054571596	$10^{-34} J \cdot s$
基本电荷	e	1.602176462	$10^{-19} C$
电子质量	m_e	0.910938188	$10^{-30} kg$
质子质量	m_p	1.67262158	$10^{-27} kg$

续表

量	符　号	数　　值	单　　位
质子－电子质量比	m_p/m_e	1836.1526675	
里德伯常数	R_∞	10973731.5685	m^{-1}
阿伏加德罗常数	L, N_A	6.02214199	$10^{23} mol^{-1}$
法拉弟常数	F	96485.3415	$C \cdot mol^{-1}$
摩尔气体常数*	R	8.314472	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
玻耳兹曼常数，R/L_A	k	1.3806503	$10^{-23} J \cdot K^{-1}$

摩尔气体常数 R 值的量纲换算(供参阅以前的文献书籍时参考)

$R = 8.314\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 8.314 \times 10^7 erg \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 1.9872\ cal \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$= 0.08206\ dm^3 \cdot atm \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 62.364\ dm^3 \cdot mmHg \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

* 引自 Physics Today, vol 35(8), part2, Buyer's Guide 2000.

C. 能量单位间的换算

	$J \cdot mol^{-1}$	$kcal \cdot mol^{-1}$	eV	cm^{-1}
1 $J \cdot mol^{-1}$	1	2.390×10^{-4}	1.036×10^{-5}	8.359×10^{-2}
1 $kcal \cdot mol^{-1}$	4.184×10^3	1	4.336×10^{-2}	3.497×10^2
1 eV	9.649×10^4	23.060	1	8.065×10^3
1 cm^{-1}	1.196×10	2.859×10^{-3}	1.240×10^{-4}	1

三、物质 B 的 $S_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 在不同标准状态之间的换算因数

A. 气体 B 的 $S_m^\ominus$ 的换算因数[a]

由		$\frac{S_m^\ominus(g, 100\ kPa)}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{S_m^\circ(g, 101.325\ kPa)}{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	$\frac{S_m^\dagger(g, 101.325\ kPa)}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
换算到：				
$\frac{S_m^\ominus(g, 100\ kPa)}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	=	$X^\ominus$	$4.184(X^\circ + 0.026\ 16)$	$X^\dagger + 0.1094$
$\frac{S_m^\dagger(g, 101.325\ kPa)}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	=	$X^\ominus - 0.109\ 4$	$4.184X^\circ$	$X^\dagger$
$\frac{S_m(g, 100\ kPa)}{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	=	$X^\ominus / 4.184$	$X^\circ + 0.026\ 16$	$(X^\dagger + 0.109\ 4)/4.184$
$\frac{S_m^\circ(g, 101.325\ kPa)}{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	=	$(X^\ominus - 0.109\ 4)/4.184$	X°	$X^\dagger / 4.184$

续表

B. 298.15 K时,B的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的换算因数[a](δ 是由元素生成化合物B时的反应中所有气体 i 的化学计量数之和 $\Sigma_i \nu_i$。按约定,反应物的 ν 为负,产物的 ν 为正。)

由 换算到:	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus(100\ kPa)}{J \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\circ(101.325\ kPa)}{cal \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\dagger(101.325\ kPa)}{J \cdot mol^{-1}}$
$\frac{\Delta_f G_m^\ominus(100\ kPa)}{J \cdot mol^{-1}}$	$X^\ominus$	$4.184(X^\circ - 7.799\ \delta)$	$X^\dagger - 32.63\ \delta$
$\frac{\Delta_f G_m^\dagger(101.325\ kPa)}{J \cdot mol^{-1}}$	$X^\ominus + 32.63\ \delta$	$4.184\ X^\circ$	$X^\dagger$
$\frac{\Delta_f G_m(100\ kPa)}{cal \cdot mol^{-1}}$	$X^\ominus / 4.184$	$X^\circ - 7.799\ \delta$	$(X^\dagger - 32.63\ \delta)/4.184$
$\frac{\Delta_f G_m^\circ(101.325\ kPa)}{cal \cdot mol^{-1}}$	$(X^\ominus + 32.63\ \delta)/4.184$	X°	$X^\dagger / 4.184$

a　符号 $X^\ominus$、X°、$X^\dagger$ 代表栏头中的量纲一的量。

四、主要参考资料

1. 傅献彩,沈文霞,姚天扬．物理化学．第四版．北京:高等教育出版社,1990
2. 邓景发,范康年．物理化学．北京:高等教育出版社,1993
3. 姚允斌,朱志昂．物理化学教程(上、下).修订本．长沙:湖南教育出版社,1991
4. Levine Ira N. 物理化学．褚德莹,李芝芬,张玉芬译．韩德刚校．北京:北京大学出版社,1987
5. Atkins P W. Physical Chemistry. 6th ed. Oxford: Oxford University Press, 1998
6. 韩德刚,高执棣．化学热力学．北京:高等教育出版社,1997
7. 唐有祺．统计力学及其在物理化学中的应用．北京:科学出版社,1964
8. 韩德刚,高盘良．化学动力学基础．北京:北京大学出版社,1987
9. 赵学庄．化学反应动力学原理．北京:高等教育出版社,1984
10. 杨文治．电化学基础．北京:北京大学出版社,1982
11. 周祖康,顾惕人,马季铭．胶体化学基础．北京:北京大学出版社,1987
12. 朱步瑶,赵振国．界面化学基础．北京:化学工业出版社,1996

索　　引

A

B

J

K

M

N

O

P

Z